



Nagoya City University Academic Repository

学位の種類	博士（理学）
報告番号	甲第1836号
学位記番号	第21号
氏名	平野 晃基
授与年月日	令和3年3月24日
学位論文の題名	硫黄原子を芳香環に組み込んだ、チオピリリウム塩の合成と性質に関する研究
論文審査担当者	主査： 青柳 忍 副査： 片山 詔久，木藤 新一郎，山口 茂弘（名古屋大学），笹森 貴裕（筑波大学）

名古屋市立大学 博士学位論文

硫黄原子を芳香環に組み込んだ、チオピリリウム塩の合成と性質に関する研究
平野晃基

硫黄原子を芳香環に組み込んだ、チオピリリウム
塩の合成と性質に関する研究

Studies on the synthesis and properties of
thiopyrylium salts, including a sulfur atom in the
aromatic system.

A thesis submitted in fulfilment of the requirements
for the degree of Doctor of Philosophy in the
Graduate School of Natural Sciences, Nagoya City
University

2021 年

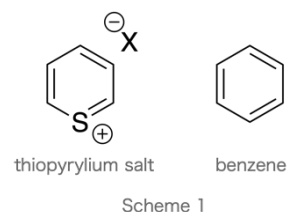
平野晃基

名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科

概要

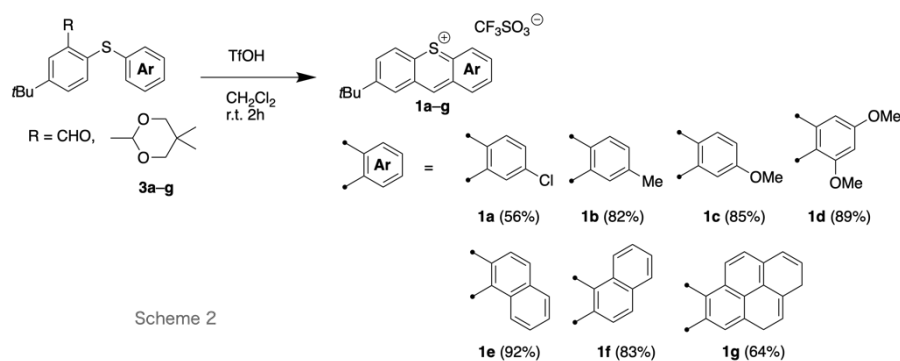
[Abstract]

ベンゼンの炭素原子一つの CH 部位を硫黄カチオン (S^+) に置き換えた化合物は、チオピリリウムと呼ばれる。チオピリリウムはベンゼンと等電子構造であり、 6π 電子環状共役系に由来する芳香族性を有する化合物である (Scheme 1)。チオピリリウム塩の特徴の一つはベンゼンと比べ HOMO-LUMO ギャップが小さいことである。



チオピリリウム塩の特性を生かした光有機デバイスや色素増感太陽電池などの有機材料としての応用が期待されている。さらに、カチオン性であるため LUMO が極端に低くなることから、高い求電子性が予想され、小分子活性化反応の典型元素触媒としての応用も期待される。

しかし、チオピリリウム塩は現在までその合成の難しさから合成例が少なく、その基礎的性質の研究は未だ十分とは言えない。長年の間、その共鳴構造の一つであるカルボカチオンの性質の寄与など、電子構造についての議論が盛んになされている¹。2020年、長洞らは Brønsted 酸により環を形成する、簡便かつ短ステップでのチオピリリウム塩類の合成法を見出した²。本研究では新たなチオピリリウム塩の合成を行い、さらに核磁気共鳴分光法、紫外可視吸収スペクトル測定、理論計算を行い、チオピリリウム塩の電子的構造を議論し明らかにした (Scheme 2)。



[結果と考察]

・合成：*p*-*t*-ブチルベンゼンチオールを出発原料とし、ホルミル基と保護基を順次導入しチオールを合成した。これに対し、種々のブロモベンゼンとカップリング反応を行うことでチオエーテル **3a-g** を合成した。Brønsted 酸としてトリフルオロメタンスルホン酸を用い、室温で 2 時間反応させることで目的とするチオキサントリウム塩 **1a-g** を合成した。合成した化合物は各種 NMR 測定、質量分析、元素分析により同定した。

・紫外可視吸収スペクトル：合成した化合物 **1a–g** の電子的構造を調査するためにジクロロメタン溶液中で化合物 **1a–g** の紫外可視吸収スペクトルを測定した。それぞれ $\pi-\pi^*$ 遷移に対応する特徴的な吸収が観測された。さらに、ピレン置換基のついた化合物 **1g** について、最長波長の吸収極大波長、686 nm にブロードのシグナルが観測された。これは分子内電荷移動遷移であると考えられる。電子吸引性、電子供与基、 π 電子系拡大のチオキサソチリウム **1a–g** について、置換基によって調整可能な電子的性質を明らかにした。

・理論計算：化合物の光吸収に対応する電子遷移の同定のため TD-DFT 計算を行った。その結果、チオピリリウム塩に特徴的な $\pi-\pi^*$ 遷移が炭素類縁体と比較し、長波長領域に観測されたことが判り、またそれは極端に低い LUMO に由来することが明らかとなった。

Thiopyrylium salts, benzenoid compounds including a sulfur cation in its aromatic ring skeleton instead of the CH moiety in a benzene, are known to exhibit considerable aromaticity with their isoelectronic structures as a benzene. The principal feature can be mentioned by their extremely low HOMO–LUMO gap relative to that of benzene, suggesting the expectation of thiopyrylium salts derivative as nonlinear optical materials and dye–sensitized solar cells. Furthermore, because of the extremely lower LUMO level due to a cationic charge, a thiopyrylium salt could be applicable as main group element catalyst for small molecule activation reaction, because can be expected to activate the strong bond of small molecule. However, thiopyrylium salts have not been investigated in detail on their electronic structure due to the difficulty of synthesis. Herein, we synthesized new series of thiopyrylium salts derivative, and investigated their electronic structure.

[参考文献]

- 1) Z. Yoshida, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. J.*, 1975, **48**, 1519–1523.
- 2) N. Nagahora, R. Tanaka, T. Tada, A. Yasuda, Y. Yamada, K. Shioji, and K. Okuma, *Org. Lett.*, 2020, **22**, 6192–6196.

[略語一覧]

- TMEDA : テトラエチルメチレンジアミン
- *t*-Bu、*tert*-Bu : ターシャリーブチル
- HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (最高被占軌道)
- LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (最低空軌道)

目次

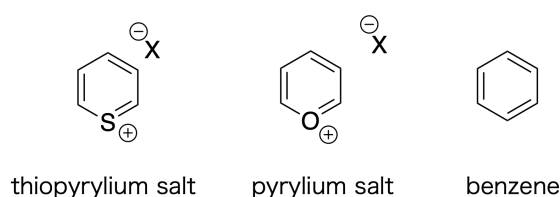
- 第1章
序論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1-6
- 第2章
本論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7-17
- 最終章
結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 18-19
- 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 20-21
- 実験項・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 22-28
- スペクトルデータ・・・・・・・・・・・・ 29-82
- 謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 83-84
- 付録
関連発表論文一覧
関連学会発表一覧

序論

[Introduction]

チオピリリウムはベンゼンの炭素原子一つを硫黄陽原子(S^+)に置き換えたもので、ベンゼンと等電子構造である (Scheme 1)。同族類縁体の酸素アナログであるピリリウムは古くから合成、研究がされており、生理学的に活性な化学種として知られている³。チオピリリウム塩においては合成が比較的難しく、今までに簡便で容易な抜本的な合成手法の開発はなされておらず、合成はされているもののその基礎的性質についての研究が盛んに行われている⁴。

Isoelectronic structure with Benzene



Scheme 1

第三周期 16 族元素の硫黄原子は最外殻に 2 つの 3s 軌道と 4 つの 3p 軌道で構成される。チオピリリウム塩の考えられる特性の一つは、ベンゼンの一つの炭素原子を硫黄に変えることで、硫黄の 3p 軌道が結合に関与するため、軌道の重なりが小さくなり、ベンゼンに比べ HOMO-LUMO ギャップの減少につながると考えられる。実際、HOMO-LUMO ギャップがどの程度に変わるか、については理論化学的な側面から多様な研究がなされている (Fig. 1)(Fig 2)⁵。この小さい HOMO-LUMO ギャップに起因して、チオピリリウム塩は光電子化学、材料化学、物理化学、有機デバイスなどの応用も期待される魅力的な分子である⁶。一方、チオピリリウム塩は共鳴構造式により、カルボカチオンの寄与があるのでは無いかと、長い間、疑問視されていた。故にチオピリリウムの電子的構造についての議論は盛んに行われており、それを明らかにすることは一つの課題となっている。

B3LYP/6-311++G** calculated highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and $\Delta E(\text{LUMO-HOMO})$, for benzenoid systems




Structure	HOMO	LUMO	ΔE (LUMO-HOMO)
	-162.39	-13.16	149.22
	-308.87	-39.97	117.93
	-315.19	-32.37	118.52

Fig. 1

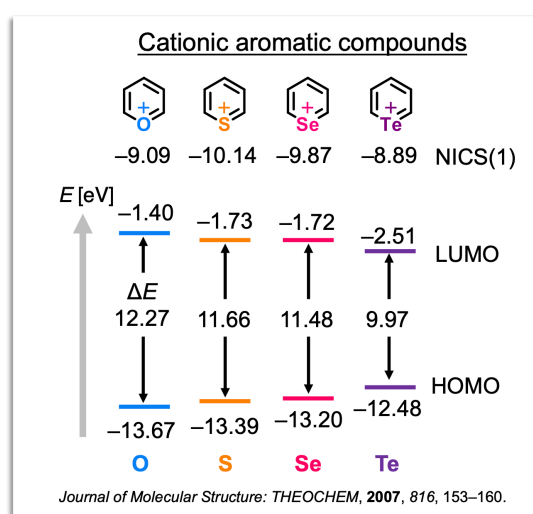


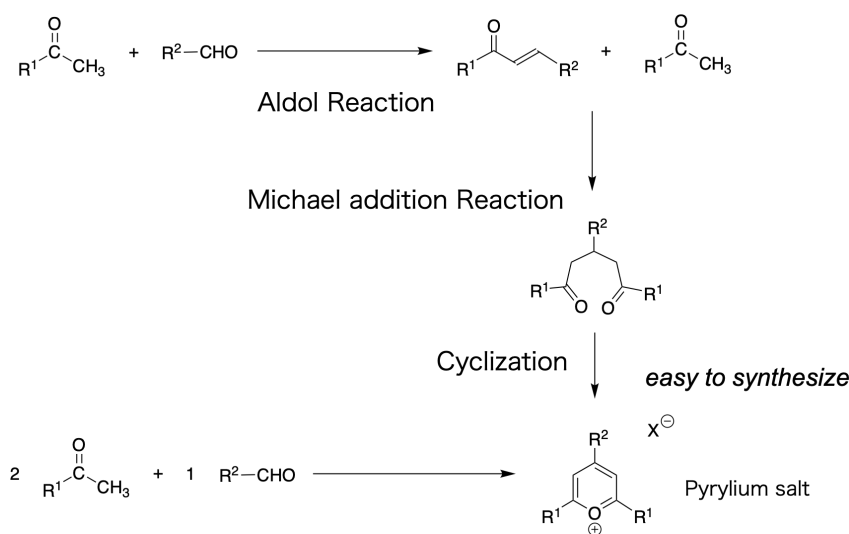
Fig.2

2019年にHoshino、Hondaらによりメトキシ置換のチオキサンチリウム塩を、ジアリールチオエーテルとアシルクロリドによりBrønsted酸存在下で合成したことが報告された⁷。2020年、長洞らは、Brønsted酸により促進されるチオキサンチリウム塩の新規合成法を開発し、報告した²。現在でもその調査は進行中であり光化学的特性などの詳細な特性研究は未だなされていない。

そこで筆者は、チオピリリウムに対する知見を深め、新たな可能性の開拓を目標とし、博士後期課程の研究として、そのチオピリリウム塩を π 骨格に含んだチオキサンチリウム塩の合成を行い、核磁気共鳴分光法スペクトル、紫外可視吸収スペクトルを測定し、理論計算と共に解析することでチオピリリウム塩の基礎的な性質解明を行った。

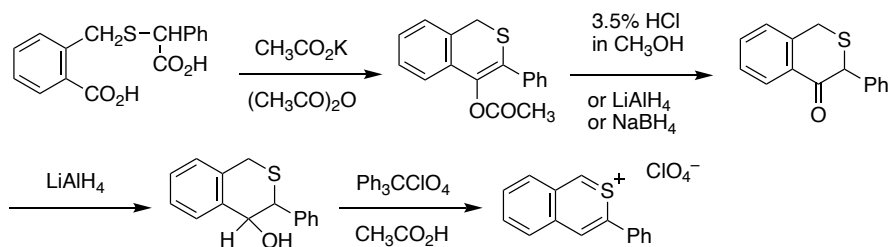
[合成]

酸素類縁体のピリリウム塩の合成はケトンとアルデヒドによるアルドール反応によりエノンを経由し、さらにケトンとのマイケル付加によりジケトンを経由して合成する。それを環化させることによりピリリウム塩を生成するという手法である。使われる試薬は一般的に市販されている手に入れやすい試薬であり、容易にピリリウム塩を合成することが出来る。一方、硫黄複素環化合物であるチオピリリウム塩の場合チオケトンを経由して合成する。チオケトンが不安定なため、この合成手法は使えず、ピリリウム塩に比べ、合成の難易度は高い。そのため、チオピリリウム塩の研究は未だ発展途上にある。



(Scheme 2)

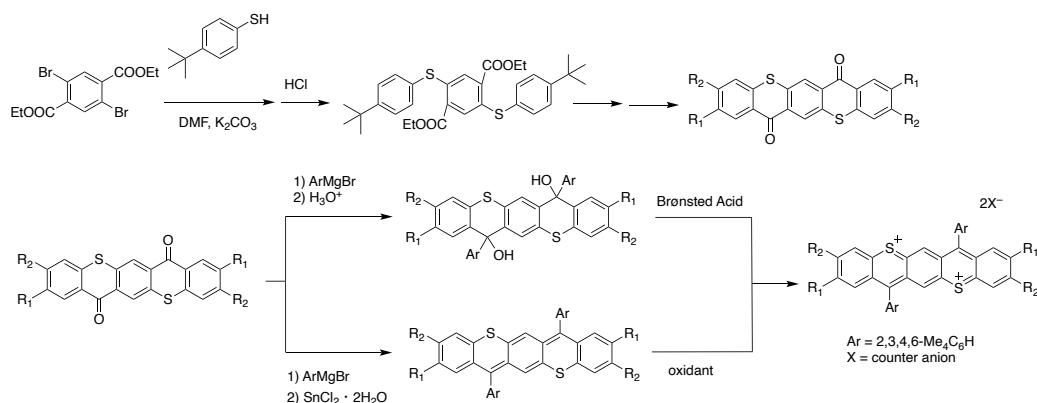
チオピリリウム塩の合成法のうち、いくつかの合成法を示す。1974年に Hori らによりチオピリリウム塩の合成法が報告された。しかし、この合成法では多段階のチオエーテル前駆体合成が必要であり、あまり効率的でなかった⁸(Scheme 3)。



(Scheme 3)

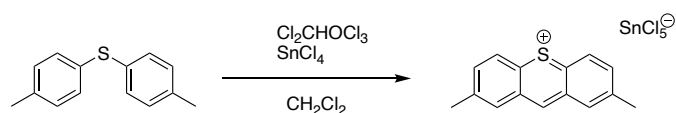
2019年長洞らは環化反応によりジオンを合成した後に、脱水反応または二電子酸化反応の二段階反応でチオピリリウム塩の合成に成功した⁹(Scheme 4)。2,5-ジブromo

テレフタル酸ジエチルと *t*-ブチルベンゼンチオールとのカップリング反応させることで前駆体合成は容易となった。しかし、環骨格を形成した後にカチオンへの変更を行う必要がある。つまり、これまでに報告されているチオピリリウム塩の合成法は煩雑であり、ピリリウム環形成までに多くの工程を踏まなければならないといえる。この点が改善されれば、チオピリリウムの合成研究は格段に進展すると期待できる。



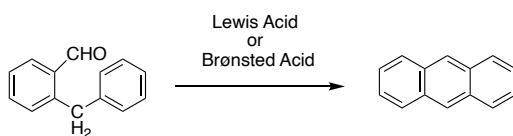
(Scheme 4)

1973 年、Meth-Cohn らにより、ルイス酸存在下でジクロロメチルエーテルを作用させて、ピリリウム、チオピリリウムが合成できることを報告した。この合成法はチオエーテル構造の隣り合った芳香環同志を繋ぎ環化させることにより、チオピリリウム塩が合成できることを示した¹⁰。しかしながら、この反応においても、反応位置の制御、置換基導入の制限がかかるという難点もある (Scheme 5)。



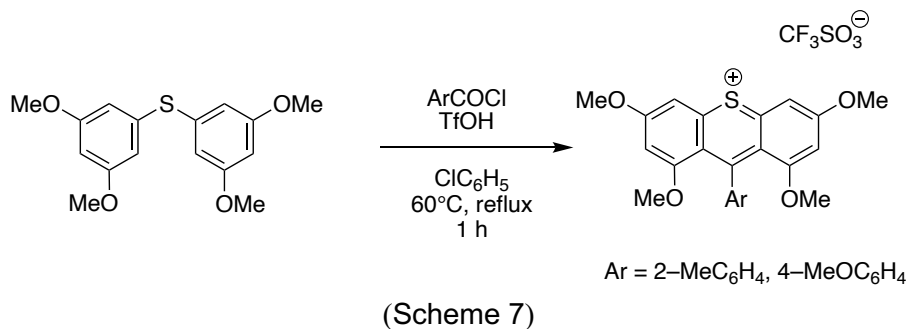
(Scheme 5)

近年ホルミル基を有するジフェニルメタン誘導体にルイス酸、もしくは Brønsted 酸を用いて、アセン系芳香族炭化水素類を合成したことが報告された。この反応はホルミル基の導入により反応位置を定めることが可能であり有用であることが期待できる¹¹ (Scheme 6)。

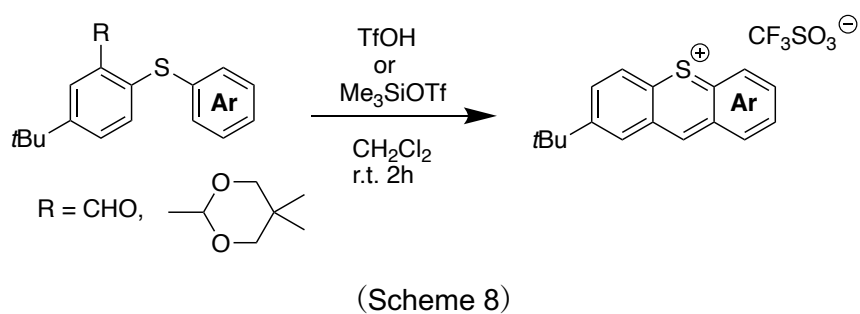


(Scheme 6)

2019 年に Hoshino、Honda らによりメトキシ置換のチオキサンチリウム塩を、ジアリールチオエーテルとアシルクロリドにより Brønsted 酸存在下で合成した⁷(Scheme 7)。この反応は反応条件上、電子豊富なメトキシ基が必須であるという制限がある。



2020 年、長洞らは、チオエーテルにホルミル基を導入した前駆体を合成し、Brønsted 酸により促進されるチオキサンチリウム塩の新規合成法を開発した² (Scheme 8)。これは Brønsted 酸により誘発された分子内環化によりチオキサンチリウム塩を形成する手法である。この反応の利点はホルミル基を始めに導入することにより反応点が決まり、チオール前駆体合成も容易で、環化に至ってはトリフルオロメタンスルホン酸を作用させることで、チオピリリウム骨格を従来の手法より短ステップで簡便に合成できる点にある。以上の背景をふまえ、本研究では、チオピリリウム塩に関する研究をすすめるにあたり、この手法に基づいてチオピリリウム塩を合成することとし、以下の実験を行った。

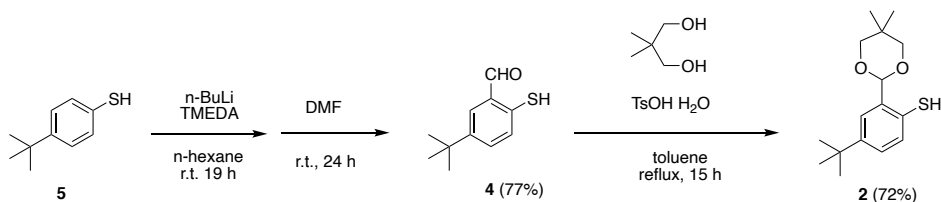


本論

[実験結果と考察]

・アセタール保護基を有する *t*-Bu ベンゼンチオール合成

p-*tert*-Bu ベンゼンチオール **5** を出発原料とし、ホルミル基の導入を行い、アセタール保護を行った。



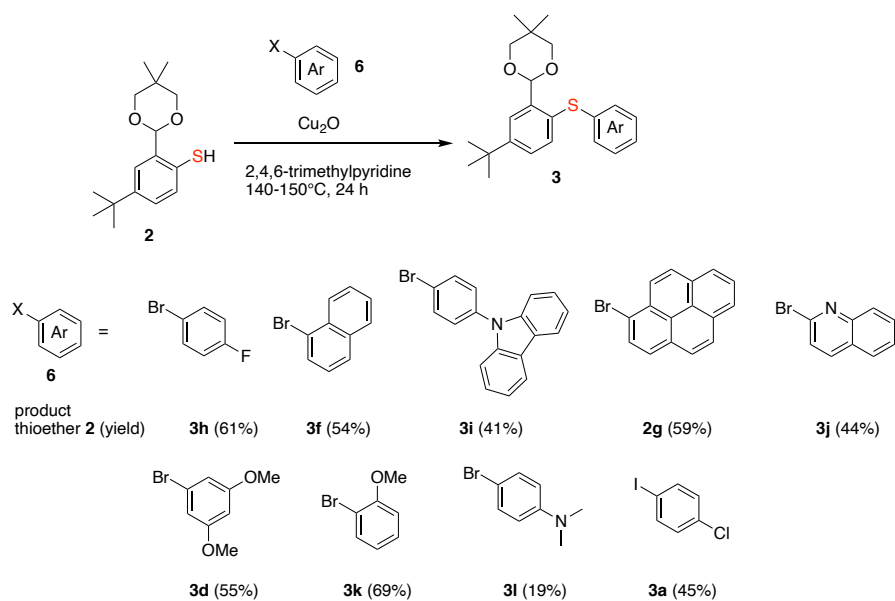
(Scheme 9)

n-BuLi と TMEDA によりオルトリチオ化しジメチルホルムアミドを加え、室温で一晩かく拌し、ホルミル基を有するチオール **4** を 77% 合成した。さらに、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールとトリフルオロメタンスルホン酸水和物を加え、トルエン中一晩加熱環流を行い、150 度で一晩かく拌することでアセタール保護した *t*-Bu ベンゼンチオール **2** (収率 72%) で合成した (Scheme 9)。

・チオエーテルの合成 (カップリング反応)

合成した各種ハロベンゼン誘導体と酸化銅を用いて、前途合成した *t*-Bu ベンゼンチオールと反応させることで各種チオエーテル誘導体 **3** をそれぞれの収率で合成した (Scheme 10)。反応混合物は厳しい条件で反応を行なっているため、銅の酸化物だと考えられる、黒いオイル状の物質であった。それをフラッシュカラムクロマトグラフィーで溶媒としてヘキサンを用いて、さっと通し簡単に精製したのち、ロングのシリカゲルカラムクロマトグラフィーで、丁寧に精製することにより、綺麗な純度のチオエーテルを得た。

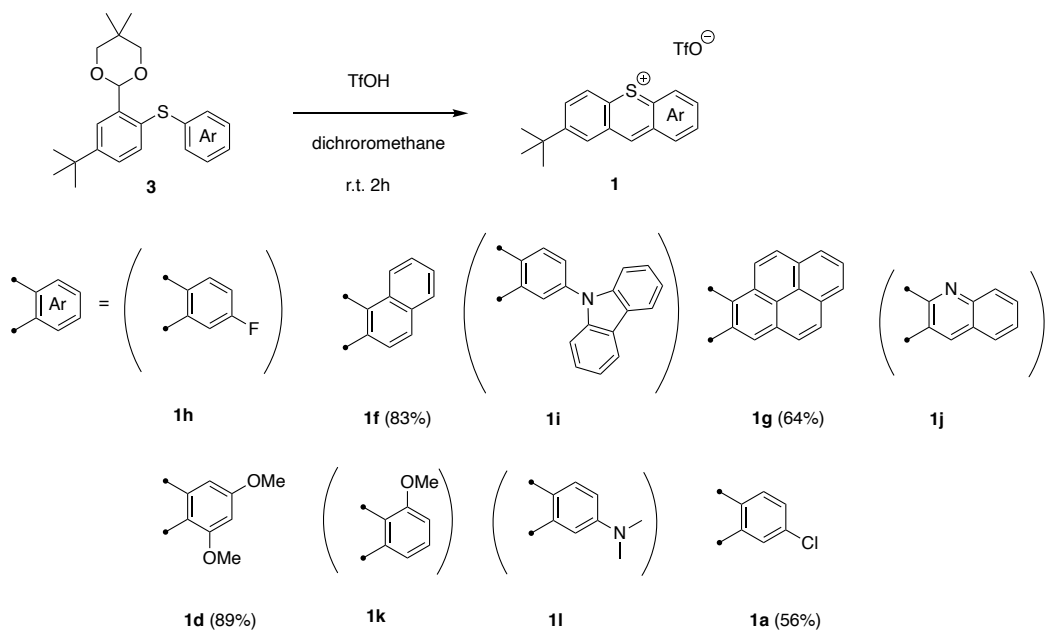
このように、本手法を用いた方法では、アリアル基として種々の骨格をもつチオピリリウム塩前駆体を、簡便に合成することができることを示すことが出来た。



(Scheme 10)

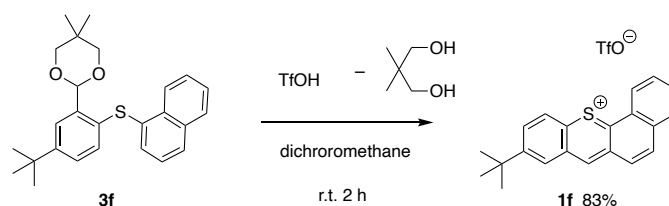
・チオピリリウム塩の合成

合成したチオエーテル前駆体をジクロロメタン中で Brønsted 酸としてトリフルオロメタンスルホン酸を用い、分子内 Friedel-Crafts 反応させることにより、 π 共役骨格内にチオピリリウム塩を組み込んだチオキサンチリウム塩をそれぞれの収率で合成した (Scheme 11)。



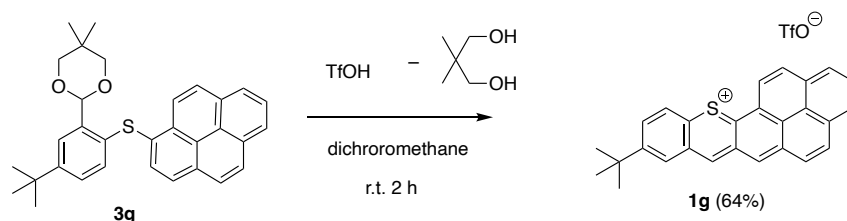
(Scheme 11)

π 共役系を拡張したナフチル置換基を持つチオピリリウム塩 **1f** を合成した (Scheme 12)。合成したチオエーテル **3f** にジクロロメタン溶液中、Brønsted 酸としてトリフルオロメタンスルホン酸を用いて、室温で 2 時間反応させた。TLC で原料が消失したことを確認し、反応溶液を冷やしたジエチルエーテルに落とし、再沈殿させ、遠心分離を行い、デカンテーションすることにより、綺麗な純度で赤橙色個体、チオピリリウム塩 **1f** を収率 83% で得ることが出来た。化合物は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{19}F NMR、MASS、元素分析により化合物を同定した。



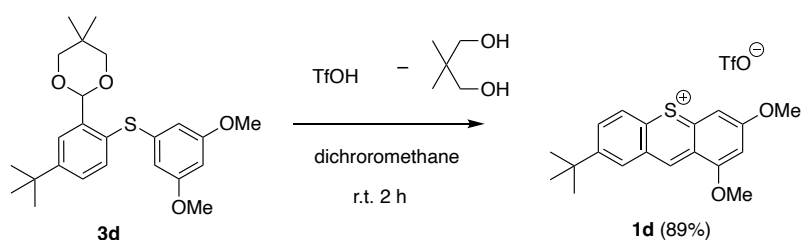
(Scheme 12)

π 共役系をさらに拡張したピレン置換基を有するチオピリリウム塩 **1g** を合成した (Scheme 13)。同様の条件で反応を行い、TLC で原料が消失したことを確認し、冷やしたジエチルエーテルで再沈殿を行い、精製を行い収率 64% で緑色個体 **1g** を得た。**1g**、3 mg を約 0.4 mL の重アセトニトリルで ^1NMR を測定した。芳香族領域がブロードニングしており、会合し二量体や多量体になっているのではないかとということが示唆された。**1g**、1 mg を約 0.4 mL の重アセトニトリルに溶かし、低濃度にし、 ^1H NMR スペクトルを測定すると、芳香族領域もシャープなシグナルとなり帰属できた。濃度により単量体、二量体、多量体となるものだと考えられ、その相互作用については現在、研究進行中である。



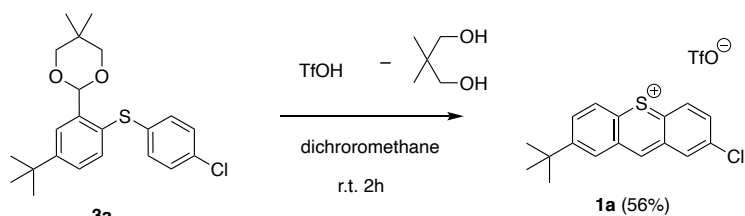
(Scheme 13)

電子供与性の置換基であるメトキシ基を 2 つ有するチオピリリウム塩 **1d** を合成した (Scheme 14)。同様の条件で反応を行い、冷やしたジエチルエーテルで再沈殿させることにより、綺麗な純度で、収率 89% で **1d** を得ることが出来た。



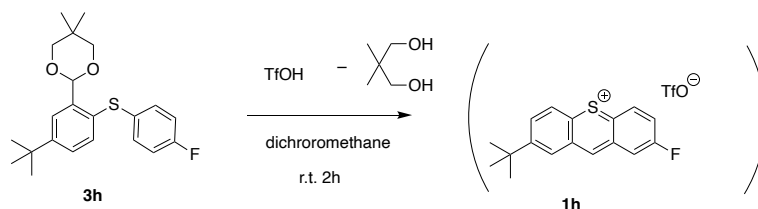
(Scheme 14)

パラ位に電子吸引性の置換基、クロロ基を有するチオピリリウム塩 **1a** を合成した (Scheme 15)。同様の条件で反応を行い、冷やしたヘキサン、冷やしたジクロロメタンで再沈殿を行い、赤色油状物質、チオピリリウム塩を純度は低いながらも 56% の収率で得た。



(Scheme 15)

フッ素置換基 **3h**、キノリン置換基 **3j**、*o*-メトキシ置換基 **3k**、*p*-ジメチルアミノ置換基 **3l** のついたチオエーテルを用いた反応では TfOH を加えた後、色が劇的に変化し (**1h**、**1l** : 赤色、**1k** : 紫色、**1j** : 橙色)、チオピリリウム塩 **1** の生成は確認できたものの、精製操作の段階で分解してしまい、単離には至らなかった。ピリリウム塩の安定性もしくは、硫黄と対面にある炭素の求電子性が増し、原料についた Brønsted 酸で外れる保護基であるプロパンジオールが求核剤として働き、分解に至ったのではないかと考えられる。アセタール保護の脱保護をあらかじめ行うなどの対策によりピリリウム塩の単離は可能であるのではないかと考えられる。



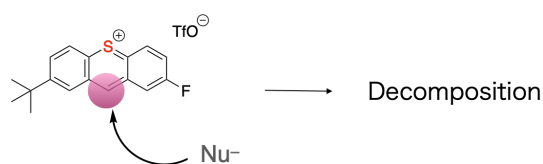
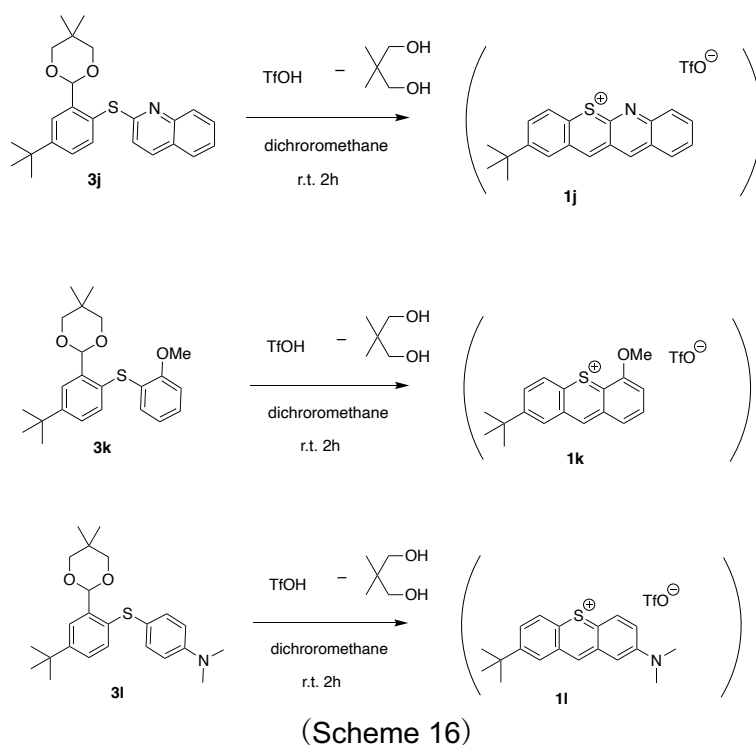
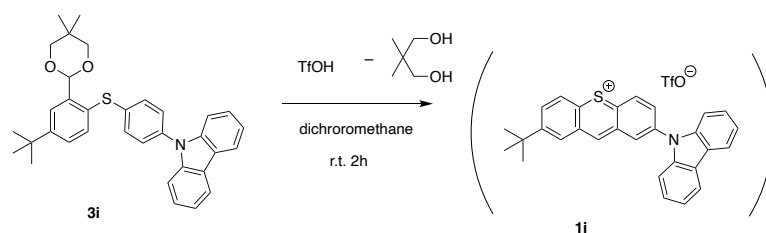


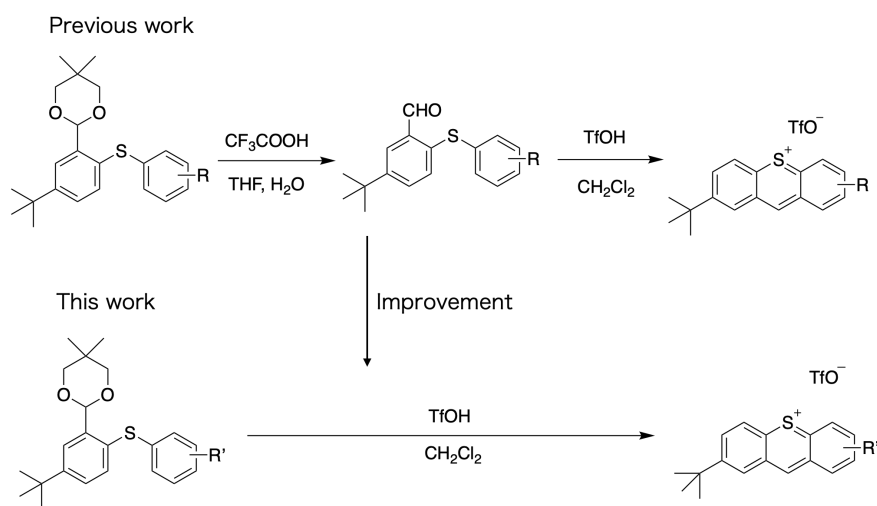
Fig. 3

窒素5員環ユニットであるカルバゾリル基を有するチオーテル **3i** を用いた場合、MASS によりチオピリリウム塩 **1i** の生成は確認できたものの、生成物は重クロロホルム、重アセトニトリル、重メタノール、重 DMSO、どの溶媒にも溶けなかったため、NMR スペクトル等の分光法による観測、化合物同定を行うことは出来なかった。これは、カルバゾリル基の強い電子供与性により、電荷移動錯体になっているために著しく有機溶媒に対する溶解度が落ちたのではないかと考えられる (Scheme 11)。アルキル基など、脂溶性の置換基を導入することにより、有機溶媒にも溶け、同定が出来るのではないかと考えられる。



(Scheme 17)

こうして、様々な官能基を有するチオピリリウム塩をモジュラー合成することが可能となった。以前の研究ではアセタール保護体から脱保護を介し、その後 TfOH により環化を行ったが、今回の研究ではアセタール保護したチオエーテルから Brønsted 酸として TfOH を使用することにより、一気に環を巻く手法に改良できた。今後チオピリリウムに関する研究において、分子合成の現在採用可能な最も短いかつ効率のよい手法を確立した (Scheme 18)。

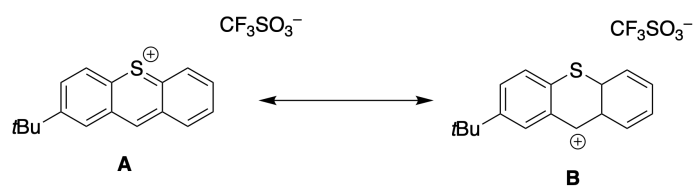


(Scheme 18)

[チオキサンチリウムトリフルオロメタンするホネートの NMR スペクトルの考察]

化合物 **1a-1g** の構造を重アセトニトリル中で ^1H および ^{13}C NMR スペクトルを測定し、化合物のキャラクタリゼーションを行った。全てのアロマティックプロトンは芳香族のシグマトロピック環電流による反遮蔽効果を受けており、低磁場シフトが観測された。このことから、これら全てのチオキサンチリウム塩において、ベンゼンにも匹敵する十分な芳香族性を有することが支持された。また、 ^{13}C NMR において 129–182 ppm にチオピリリウム環の全てのシグナルが観測された。観測された ^{13}C NMR ケミカルシフトは Ph_2HC^+ ($\delta = 201$) や Ph_3C^+ ($\delta = 212$) のようなカルボカチオンのそ

れらとは違う値を示した。それは **1a–1g** が局在化したカルボカチオン(**B** in Scheme 19)の性質ではなく、チオピリリウムカチオン(**A** in Scheme 19)の寄与が主な共鳴構造であることを示唆している。



Scheme 19. Plausible Resonance Structure **A** and **B** of Thioxanthylum Salts

[チオキサントリウムトリフルオロメタンスルホネートの電子的構造]

合成した一連のチオキサントリウム **1** の電子的構造を調査するためにジクロロメタン溶液中で化合物 **1** の紫外可視吸収スペクトルを測定した (Figure 3)。チオキサントリウム発色団の $\pi-\pi^*$ 遷移がそれぞれ観測された。さらに、ピレン置換基のついたピリリウム塩 **1g** について、最低エネルギー遷移である 686 nm にブロードのシグナルが観測された。これは分子内チャージトランスファー遷移であると考えられる。電子供与基、 π 電子系拡大のチオキサントリウム **1** について、その HOMO-LUMO ギャップが、それぞれの π 電子骨格や置換基の種類によって調整可能であるという柔軟な電子的性質を有することを明らかにした。

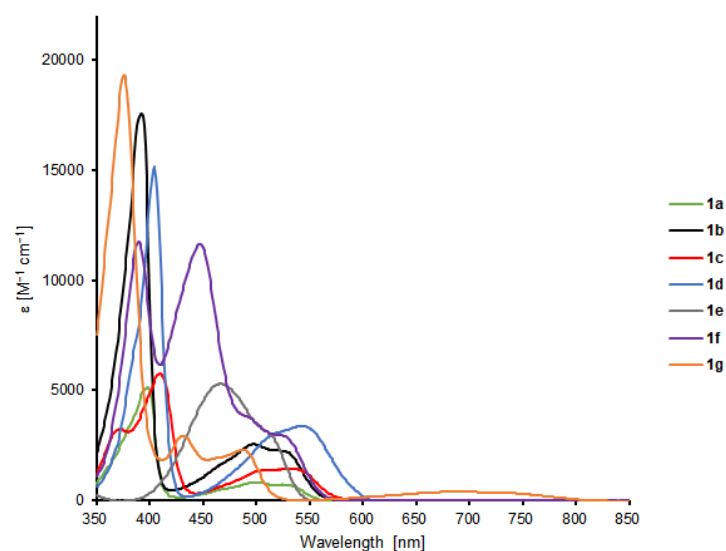


Figure 3. UV-vis absorption spectra of **1a–1g** in dichloromethane solution (concentration: $1.20\text{--}6.15 \times 10^{-5}$ mol/L) at room temperature

[チオキサントリウムカチオンの理論計算の考察]

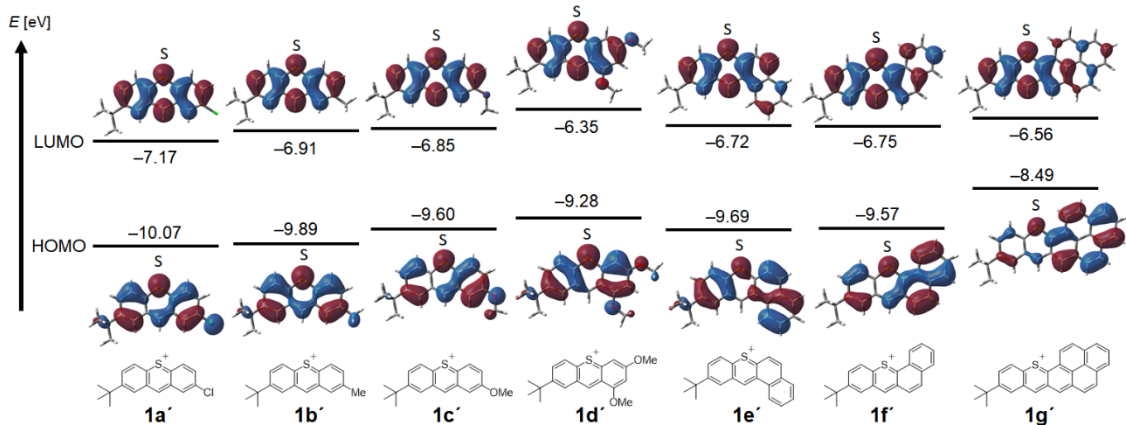


Figure 4. HOMOs and LUMOs (isovalue: 0.02) of thioxanthylum cations **1a'**–**1g'** calculated at the B3LYP/6-31G(d) level of theory.

Table 1. Summary of the results obtained from the TD-DFT calculations on **1a'**–**1g'**^a

Molecule	E [eV] ^b	λ [nm] ^c	f^d	Transition
1a'	2.850	486.5	0.0479	HOMO → LUMO
1b'	2.533	489.5	0.0488	HOMO → LUMO
1c'	2.373	522.6	0.0552	HOMO → LUMO
1d'	2.481	499.8	0.1535	HOMO → LUMO
1e'	2.579	456.8	0.2177	HOMO → LUMO
1f'	2.393	518.2	0.0577	HOMO → LUMO
1g'	1.619	765.6	0.0233	HOMO → LUMO

^aCalculations were carried out at the TD-PCM(CH₂Cl₂)-B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) level of theory.

^bExcitation energy.

^cExcitation wavelength.

^dOscillator strength.

1a-1g の電子的構造の知見を得る為に、理論計算の手法である、密度汎関数理論 density functional theory (DFT)法を用いて、Gaussian 16 プログラムを使用して **1a'-1g'** として計算した。Figure 4 には関連するエネルギーレベルのフロンティア分子軌道を示した。**1a** は電子吸引性のクロロ基がついているので最も HOMO、LUMO 量レベル共に低くなっている。メチル置換基の **1b'** と比べ、ジメトキシ基のついた **1d'** では電子供

与の効果により HOMO、LUMO 両レベル共に上昇した。LUMO のフロンティア軌道の形、位置関係は硫黄カチオンとその対面の炭素にあり、それはどの置換基に関してもさほど変化はなかった。 π 共役拡張したナフチル置換基を有する **1e'**, **1f'** は HOMO において、共役している形が見えた。ピレン置換基を有する **1g'** では HOMO がピレン部位に乗っており、LUMO のピレン部位は欠損してチオピリリウム骨格の方にある。これにより、**1g** において分子内での電荷移動遷移が起こりうるということがわかった。

Table 1 に TD DFT 計算の結果を示した。振動子強度の f の値においてジメトキシ置換基の **1d'** の値が大きく出ているが、それはジメトキシ基の電子供与効果により、HOMO から LUMO への遷移確率が高くなっているのではないかと、考えられる。最大吸収波長 λ の計算の値は実験結果と良い一致を示した。

結論

[Conclusion]

新たなチオピリリウム塩を π 骨格に含んだチオキサンチリウム **1a-1g** を合成した。これらの電子求引基、電子供与基、もしくは π 電子系を拡張したチオキサンチリウム **1a-g** に関する電子的性質を NMR 分光法、紫外可視吸収スペクトルおよび理論計算により明らかにした。この結果はチオピリリウム化合物のようなカチオン性含硫黄芳香族類の電子的性質の新たな知見を与えた。

合成化学的な観点では、アセタール保護されたチオエーテル前駆体にブレンステッド酸である TfOH を作用させ一段階での合成に成功し、チオピリリウム骨格形成における最も短いかつ効率の良い手法を確立できた。この研究結果は、これまで有用な合成法の欠如により応用研究が立ち遅れていたチオピリリウム関連分野に合成化学者のみならず、材料科学を志向した研究者のアクセスが容易になったと考えられる。この分子内環化による新規なアセン系骨格形成は、今後有機化学分野での応用が期待可能であり、含硫黄芳香族に限らず多くの炭化水素および複素環骨格形成に広がると期待される。

今回調査したチオピリリウム塩は、ベンゼンなどの一般的な炭化水素系有機 π 電子系化合物と比較して、そのカチオン電荷に由来する極端に低い LUMO を有する為、水素分子や窒素分子の強固な結合を活性化して変換できる可能性を秘めている。

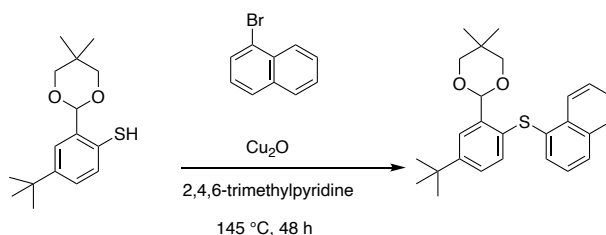
本研究にて得られた知見に基づいて、チオピリリウム塩のさらなる分子修飾を検討していけば今後、小分子活性化など典型元素触媒としての応用も期待できる分子群である。

参考文献

- 1) Z. Yoshida, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, *48*, 1519–1523.
- 2) N. Nagahora, R. Tanaka, T. Tada, A. Yasuda, Y. Yamada, K. Shioji, and K. Okuma, *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 6192–6196.
- 3) E. J. Thomas, Ed., *Science of Synthesis, Hetarenes and Related Ring Systems, Six-membered Hetarenes with One Chalcogen*, **2006**, Volume 14, Thieme.
- 4) a) K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, A. Matsukawa, I. Murata, *Chem. Lett.*, **1982**, 1843–1846. b) H. Poleschner, K. Seppelt, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2003**, *120*, 49–58.
- 5) a) M. Z. Kassaei, N. Jalalimanesh, S. M. Musavi, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **2007**, *816*, 153–160. b) D. Quiñonero, *Molecules*, **2015**, *20*, 11632–11659. c) R. Firouzi, S. S. Ardani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 11538–11548.
- 6) a) A. Scarpaci, A. Nantalaksakul, J. M. Hales, J. D. Matichak, S. Barlow, M. Rumi, J. W. Perry, and S. R. Marder, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 1606. b) T. Maeda, S. Nitta, H. Nakao, S. Yagi, and H. Nakazumi, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 16618. c) S. Barlow, J.-L. Brédas, Y. A. Getmanenko, R. L. Giesecking, J. M. Hales, H. Kim, S. R. Marder, J. W. Perry, C. Risko, and Y. Zhang, *Mater. Horiz.*, **2014**, *1*, 577. d) R. L. Giesecking, S. Mukhopadhyay, C. Risko, S. R. Marder, and J.-L. Brédas, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 6439. e) H. Kearns, S. Sengupta, I. R. Sasselli, L. Bromley III, K. Faulds, T. Tuttle, M. A. Bedics, M. R. Detty, L. Velarde, D. Graham, and W. E. Smith, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 5160. f) B. Ding, Y. Xiao, H. Zhou, X. Zhang, C. Qu, F. Xu, Z. Deng, Z. Cheng, and X. Hong, *J. Med. Chem.*, **2019**, *62*, 2049.
- 7) K. Tanaka, Y. Tanaka, M. Kishimoto, Y. Hoshino, K. Honda, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2019**, *15*, 2105–2112.
- 8) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, *Chem. Pharm. Bull.*, **1974**, *22*, 2485.
- 9) N. Nagahora, T. Kushida, K. Shioji, K. Okuma, *Organometallics*, **2019**, *38*, 1800–1808.
- 10) J. Ashby, M. Ayad, O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1973**, 1104–1107.
- 11) a) Y. Kuninobu, T. Tatsuzaki, T. Matsuki, K. Takai, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 7005–7009. b) T. Fujita, I. Takahashi, M. Hayashi, J. Wang, K. Fucjibe, J. Ichikawa, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 262–265.

実験項

[1-ナフチルチオエーテルの合成に関する実験手順]

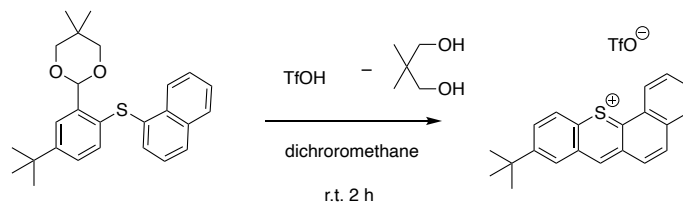


2,4,6-トリメチルピリジン(12 mL)に溶かしたベンゼンチオール(1.678 g, 5.984 mmol)の溶液に 1-ブロモナフタレン(1.489 g, 7.190 mmol)と酸化銅(1.717 g, 12.00 mmol)を室温で窒素雰囲気下で加えた。反応混合物の温度は 145 度までゆっくり上昇させた。48 時間かく拌させた後、溶媒を減圧し除去した。残留物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで 2 回精製を行ったところ(hexane : dichloromethane = 1 : 1, hexane : dichloromethane = 4 : 1)、1-ナフチルチオエーテル(1.321 g, 3.248 mmol, 54%)が得られた。

White solid, m.p. 159-161 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 8.37-8.35 (m, 1H, ArH), 7.86-7.84 (m, 1H, ArH), 7.80 (d, J = 2.4 Hz, 1H, ArH), 7.76 (d, J = 8 Hz, 1H, ArH), 7.53-7.49 (m, 2H, ArH), 7.43 (dd, J = 7.6 Hz, 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.36 (t, J = 8 Hz, 1H, ArH), 7.17 (dd, J = 8.4 Hz, 2.4 Hz, 1H, ArH), 6.95 (d, J = 8.4 Hz, 1H, ArH), 5.91 (s, 1H, CH), 3.75 (d, J = 11.2 Hz, 2H, CH_2), 3.65 (d, J = 10.4 Hz, 2H, CH_2), 1.34 (s, 3H, CH_3), 1.30 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 0.76 (s, 3H, CH_3)
 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) 150.45 (C), 137.65 (C), 134.04 (C), 132.94 (C), 133.0 (C), 132.85 (C), 131.36 (CH), 130.71 (CH), 130.64 (C), 128.47 (CH), 128.00 (CH), 126.91 (CH), 126.64 (CH), 126.26 (CH), 125.85 (CH), 125.32 (CH), 123.41 (CH), 99.74 (CH), 77.77 (CH_2), 34.66 (C), 31.22 (CH_3), 30.28 (C), 23.25 (CH_3), 21.84 (CH_3); MS (EI^+) m/z 406.

[ナフチルキサンチリウム塩の合成に関する実験手順]



50 mL ナスフラスコにチオエーテル(0.126 mg, 0.310 mmol)を入れジクロロメタン 4mL に溶かし、ジクロロメタン 2 mL に溶かした TfOH (0.090 g, 0.60 mmol)を氷浴中で加えた。室温に戻し、2 時間かく拌させ、TLC で原料消失を確認した後、氷浴中に冷やしたジエチルエーテルに再沈殿させた。デカンテーションし、減圧し溶媒を除去したところ、ナフチルピリリウム塩、赤色固体 (0.112 g, 0.248mmol, 83%) が得られた。

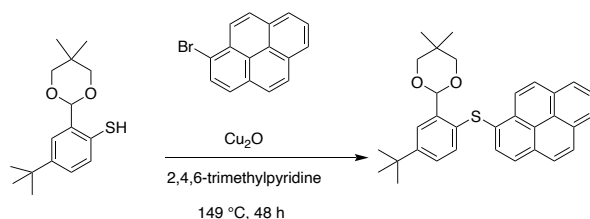
Red powder, m.p. 170 °C (decomp.).

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 10.02 (s, 1H, ArH), 8.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.76 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 8.74 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.56 (dd, $J = 2.0, 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.36 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.30 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 8.10 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H, ArH), 7.98 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, ArH), 1.55 (s, 9H, *t*Bu)

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 158.80 (CH), 156.88 (C), 154.56 (C), 143.47 (C), 138.07 (CH), 136.26 (CH), 135.71 (C), 132.96 (CH), 132.11 (CH), 131.55 (C), 131.34 (C), 131.05 (CH), 130.91 (CH), 130.36 (CH), 128.79 (C), 128.38 (CH), 126.09 (CH), 122.12 (q, $J = 321.0$ Hz, CF_3), 36.62 (C), 30.94 (CH_3);

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ 79.30; MS (ESI $^+$) m/z 303.

[ピレンチオエーテルの合成に関する実験手順]

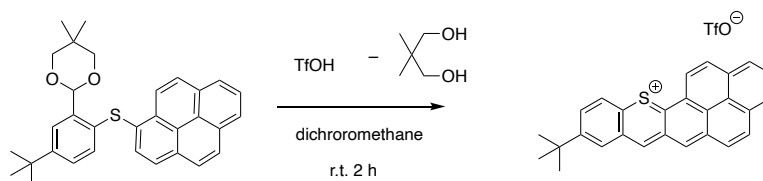


2,4,6-トリメチルピリジン(20 mL)に溶かしたベンゼンチオール(2.987 g, 10.65 mmol)の溶液にピレン(4.124 g, 12.79 mmol)と酸化銅(3.033 g, 21.20 mmol)を室温、窒素雰囲気下で加えた。反応混合物の温度は 149 度までゆっくり上昇させた。48 時間かく拌させた後、溶媒を減圧し除去した。残留物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで 2 回精製を行ったところ(hexane : dichloromethane = 1 : 1, hexane : dichloromethane = 3 : 1)、ピレンチオエーテル(2.987 g, 6.214 mmol, 59%)が得られた。

Pale yellow solid: m.p. 180-181 °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.65 (d, J = 9.2 Hz, 1H, ArH), 8.19-8.17 (m, 2H, ArH), 8.11 (d, J = 9.2 Hz, 1H, ArH), 8.07-7.95 (m, 5H, ArH), 7.83 (d, J = 2.4 Hz, 1H, ArH), 7.12 (dd, J = 2.4, 8.4 Hz, 1H, ArH), 6.89 (d, J = 8.4 Hz, 1H, ArH), 3.78 (d, J = 11.5 Hz, CH_2), 3.68 (d, J = 10.4 Hz, CH_2), 1.35 (s, 3H, CH_3), 1.29 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 0.76 (s, 3H, CH_3).
 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 150.24 (C), 137.36 (C), 131.73 (C), 131.37 (C), 131.31 (C), 131.16 (C), 131.08 (CH), 131.03 (C), 130.93 (C), 130.01 (C), 128.24 (CH), 127.70 (CH), 127.27 (CH), 126.91 (CH), 126.19 (CH), 125.40 (CH), 125.27 (C), 125.19 (CH), 124.69 (CH), 124.49 (CH), 123.39 (CH), 99.80 (CH), 77.82 (CH_2), 34.66 (C), 31.24 (CH_3), 30.30 (C), 23.27 (CH_3), 21.84 (CH_3).

[ピレンピリリウム塩の合成に関する実験手順]



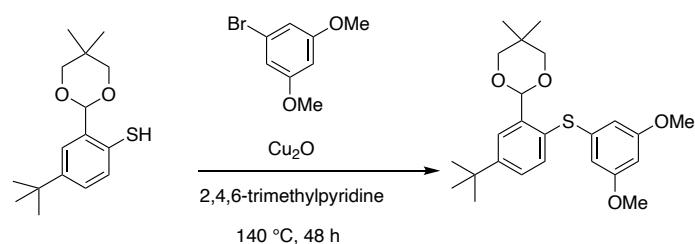
50 mL ナスフラスコにチオエーテル(0.148 mg, 0.307 mmol)を入れジクロロメタン 4mL に溶かし、ジクロロメタン 3 mL に溶かした TfOH (0.106 g, 0.706 mmol)を氷浴中で加えた。室温に戻し、2 時間かく拌させ、TLC で原料消失を確認した後、氷浴中に冷やしたジエチルエーテルに再沈殿させた。デカンテーションし、減圧し溶媒を除去したところ、ピレンピリリウム塩、濃い緑色固体 (0.107 g, 0.203mmol, 64%) が得られた。

Dark green solid: m.p. 256 °C (decomp.).

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 9.56 (s, 1H, ArH), 8.52-8.49 (m, 2H, ArH), 8.44-8.41 (m, 2H, ArH), 8.34 (d, J = 8.8 Hz, 1H, ArH), 7.97 (d, J = 7.6 Hz, 1H, ArH), 7.88-7.82 (m, 2H, ArH), 7.76 (d, J = 7.6 Hz, 1H, ArH), 7.71 (t, J = 7.6 Hz, 1H, ArH), 1.62 (s, 9H, *t*Bu);

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ 79.33.

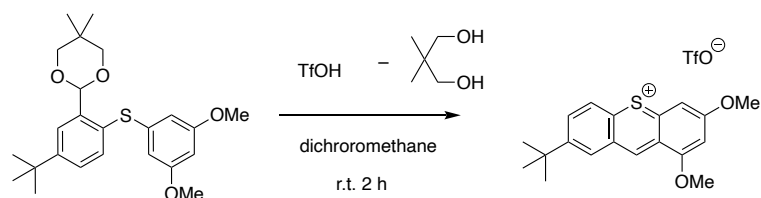
[ジメトキシチオエーテルの合成に関する実験手順]



2,4,6-トリメチルピリジン(5 mL)に溶かしたベンゼンチオール(0.648 g, 2.31 mmol)の溶液に 1-ブロモ-3,5-ジメトキシベンゼン(0.609 g, 2.81 mmol)と酸化銅(0.678 g, 4.74 mmol)を室温で窒素雰囲気下で加えた。反応混合物の温度は 140 度までゆっくり上昇させた。48 時間かく拌させた後、溶媒を減圧し除去した。残留物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行ったところ(hexane : dichloromethane = 1 : 1)、ジメトキシチオエーテル(0.526 g, 1.26 mmol, 55%)が得られた。

Colorless oil: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.79 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.32-7.27 (m, 2H, ArH), 6.41 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, ArH), 6.28 (t, 2.4 Hz, 1H, ArH), 5.81 (s, 1H, ArH), 3.74 (d, $J = 11.2$ Hz, 2H, CH_2), 3.71 (s, 6H, 2OMe), 1.33 (s, 9H, $t\text{Bu}$), 1.32 (s, 3H, CH_3), 0.78 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 160.96 (C), 151.52 (C), 139.07 (C), 133.40 (CH), 129.19 (C), 126.93 (CH), 123.57 (CH), 107.59 (CH), 99.82 (CH), 98.97 (CH), 77.75 (CH_2), 55.36 (OMe), 34.79 (C), 31.23 (CH_3), 30.26 (C), 23.25 (CH_3), 21.86 (CH_3).

[ジメトキシピリリウム塩の合成に関する実験手順]



50 mL ナスフラスコにチオエーテル(0.116 mg, 0.278 mmol)を入れジクロロメタン 4mL に溶かし、ジクロロメタン 3 mL に溶かした TfOH (0.106 g, 0.706 mmol)を氷浴中で加えた。室温に戻し、2 時間かく拌させ、TLC で原料消失を確認した後、氷浴中に冷やしたジエチルエーテルに再沈殿させた。デカンテーションし、減圧し溶媒を除去したところ、ジメトキシピリリウム塩、濃い赤色固体 (0.116 g, 0.250 mmol, 89%) が得られた。

Dark red solid: m.p. 246 °C (decomp.).

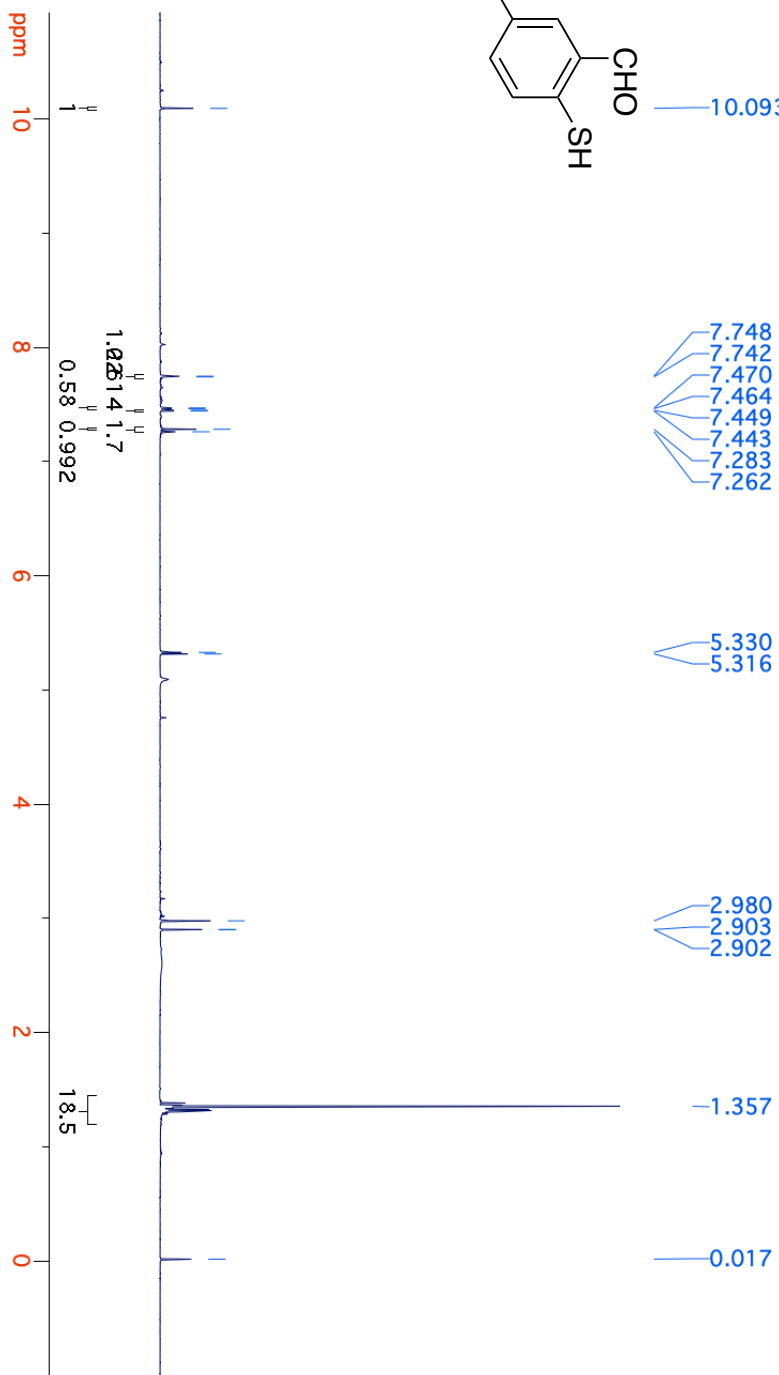
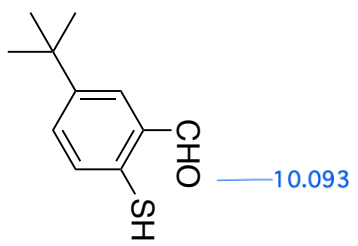
^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 9.92 (s, 1H, ArH), 8.60 (d, J = 2.0 Hz, 1H, ArH), 8.33 (d, J = 6.0 Hz, 1H, ArH), 8.33 (t, J = 13.2 Hz, 1H, ArH), 7.65 (d, J = 2.0 Hz, 1H, ArH), 6.94 (d, J = 2.0 Hz, 1H, ArH), 4.21 (s, 3H, OMe), 4.19 (s, 3H, OMe), 1.47 (s, 9H, *t*Bu);

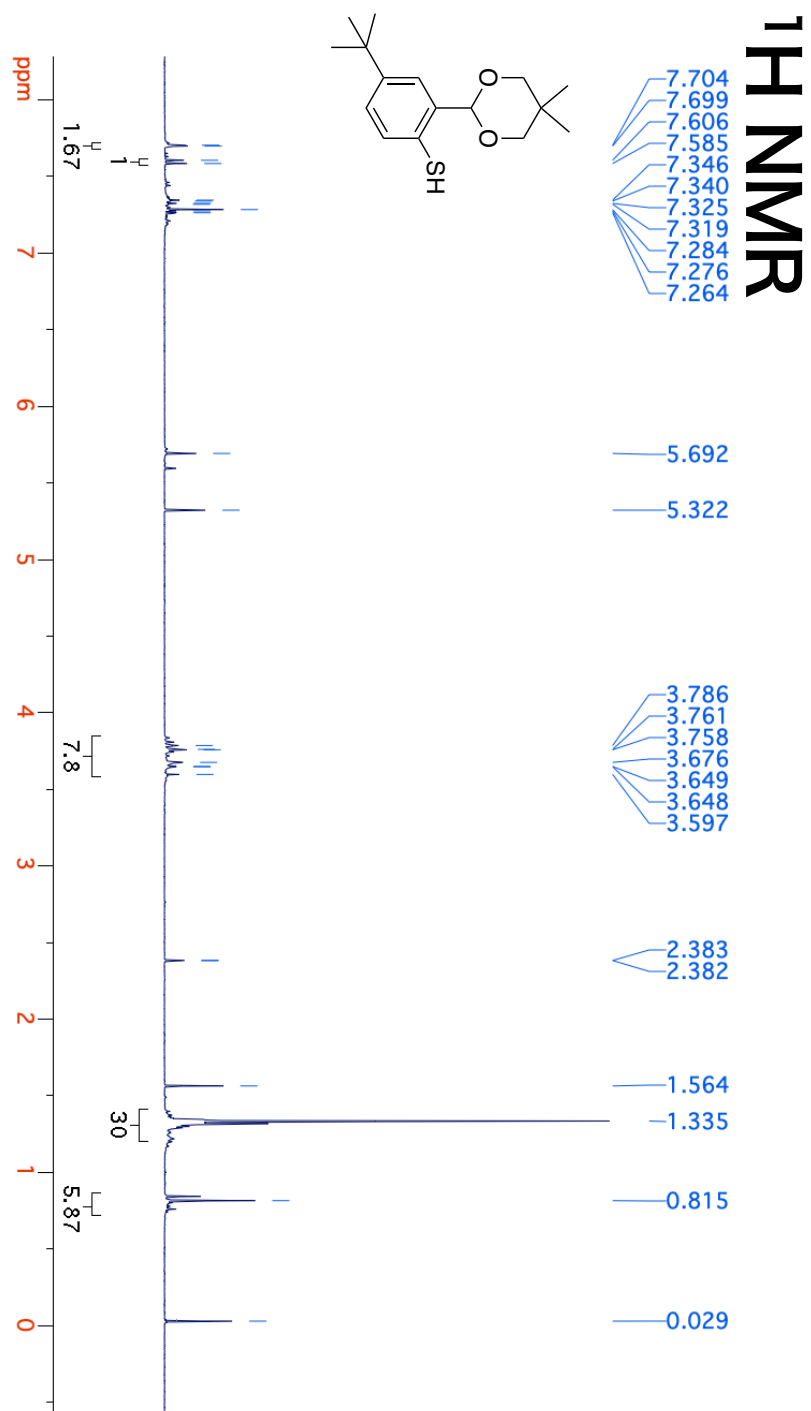
^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 172.99 (C), 165.44 (C), 154.58 (C), 152.75 (CH), 152.71 (C), 141.86 (C), 136.91 (CH), 133.78 (CH), 129.08 (C), 127.17 (CH), 122.20 (q, J = 321.0 Hz, CF_3), 120.96 (C), 103.43 (CH), 101.66 (CH), 59.19 (OMe), 58.88 (OMe), 36.21 (C), 31.06 (CH_3);

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ 79.34.

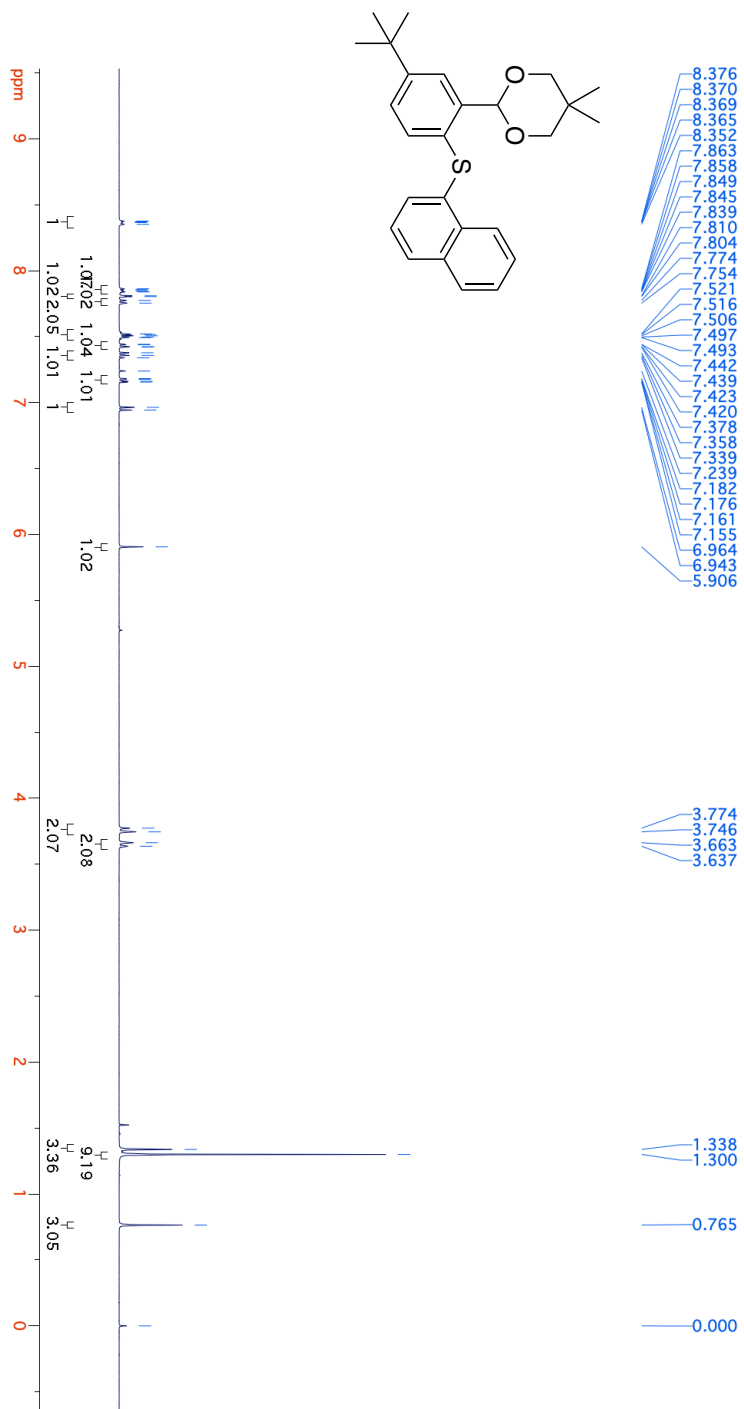
スペクトルデータ

1H NMR

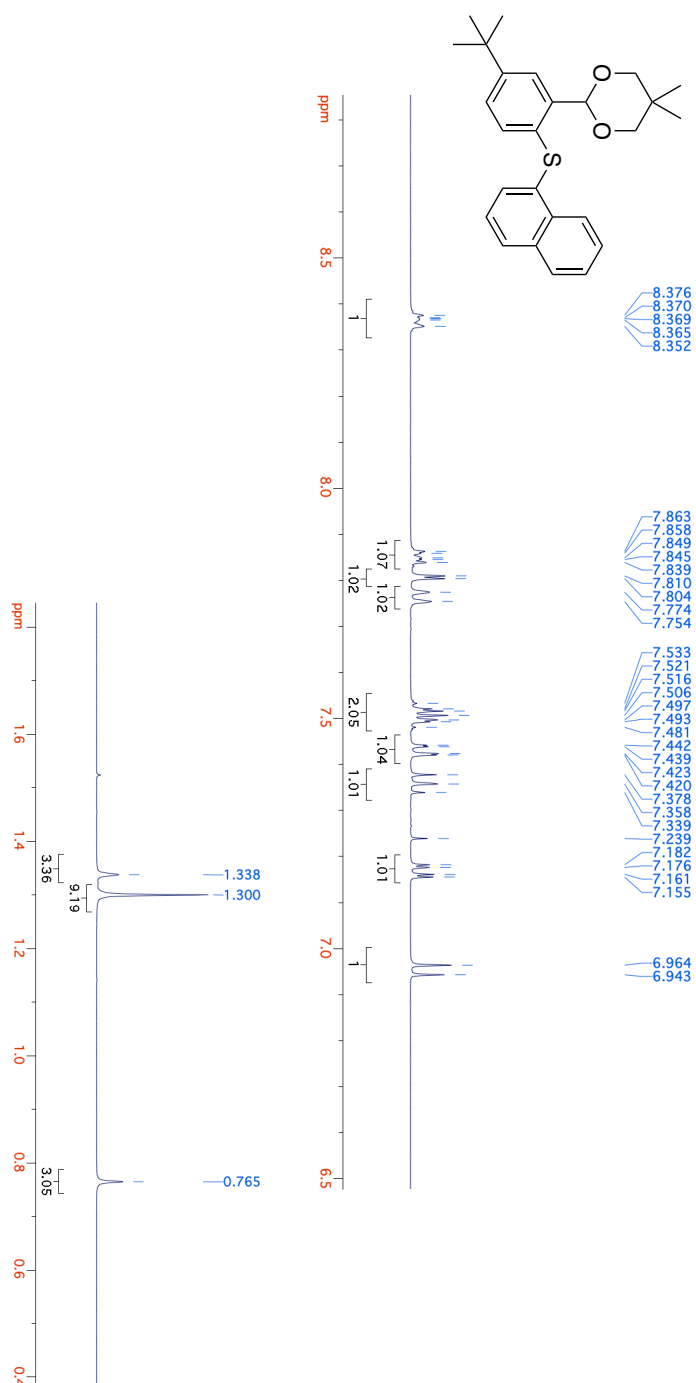




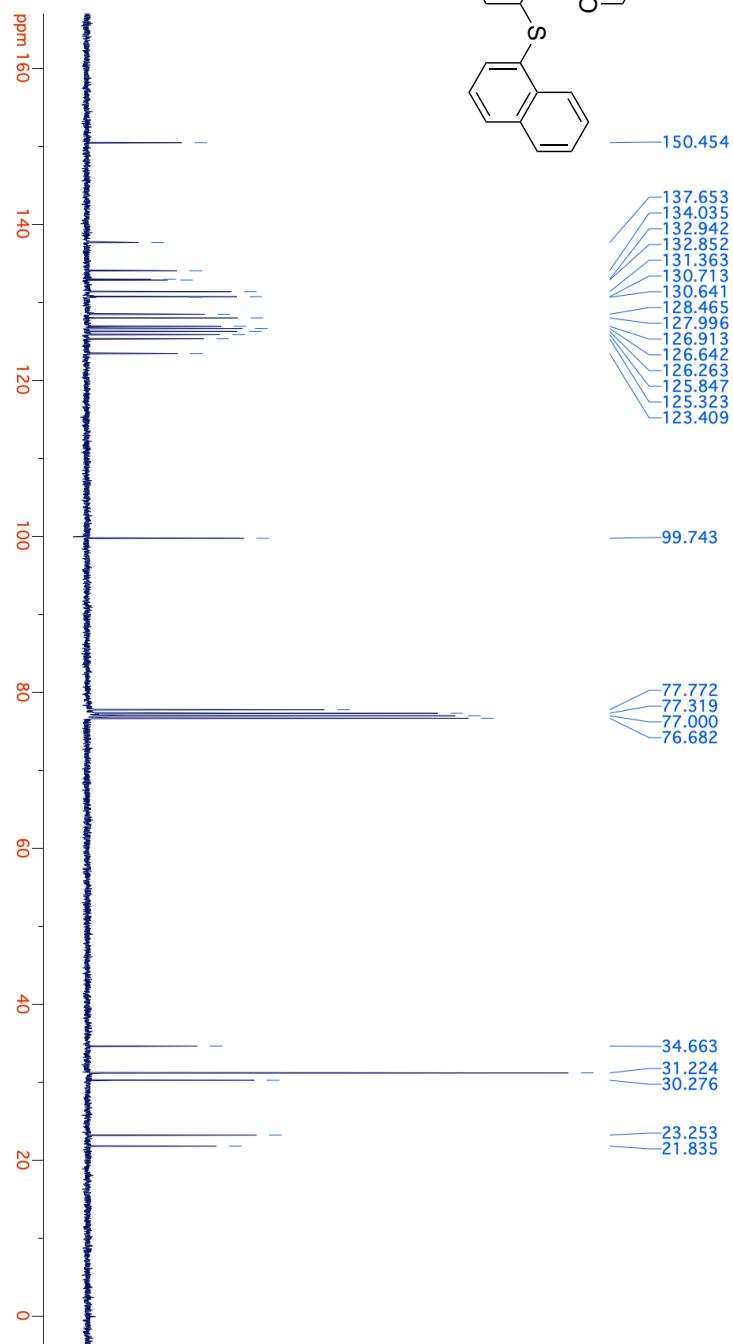
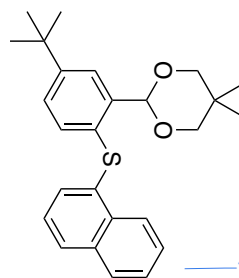
¹H NMR



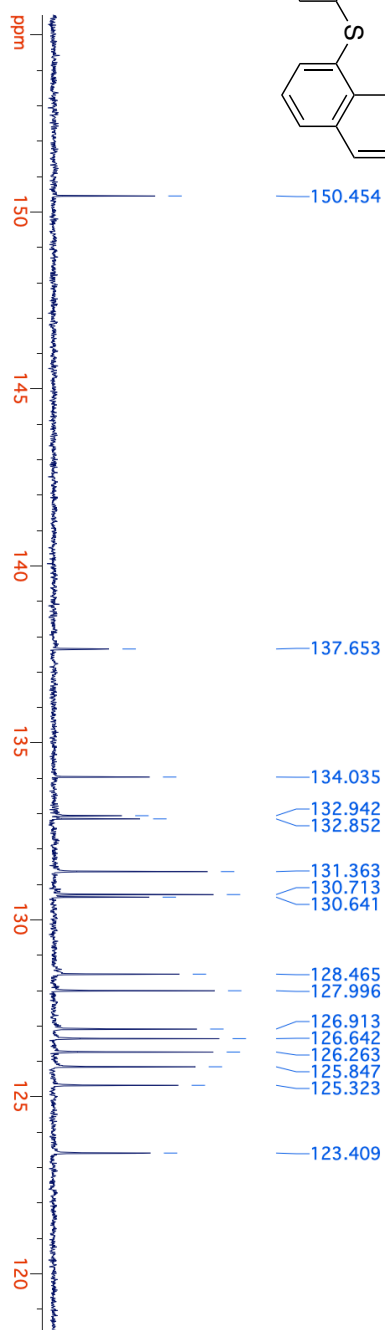
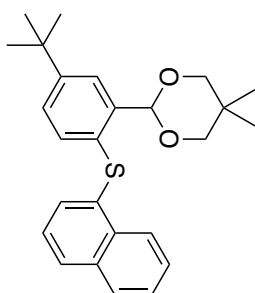
¹H NMR



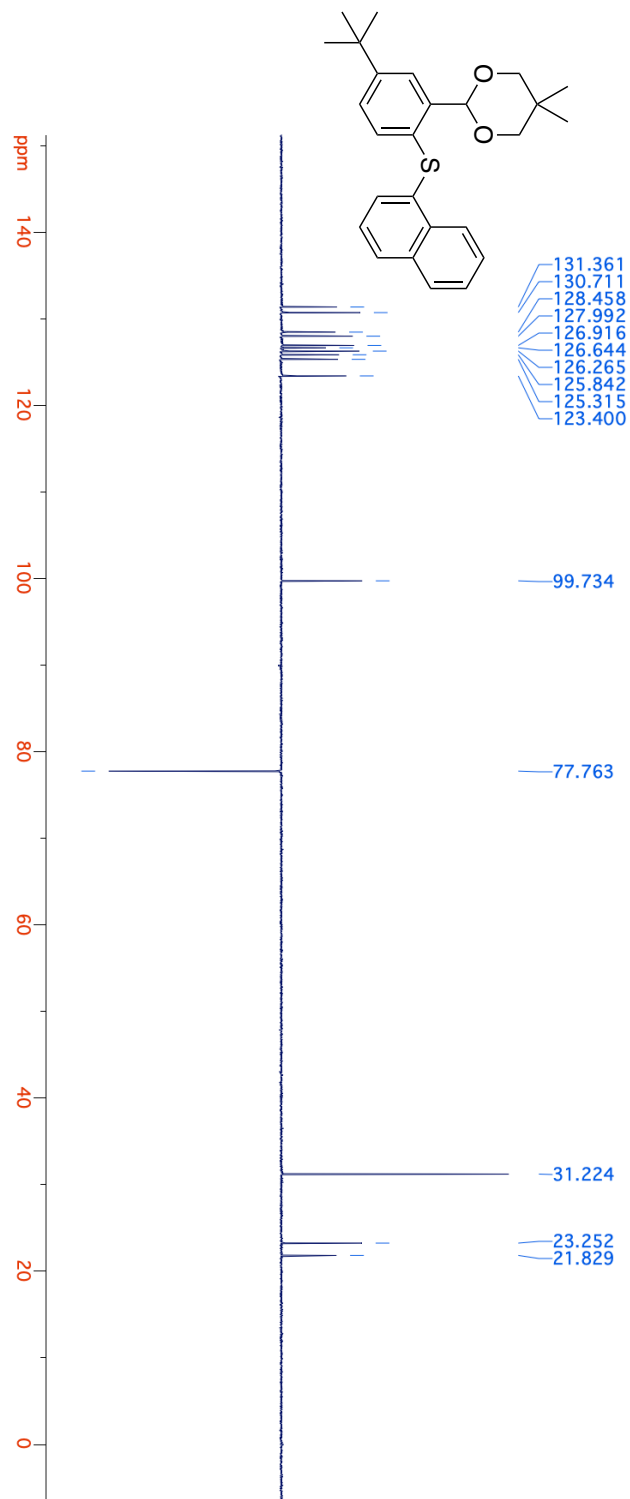
¹³C NMR



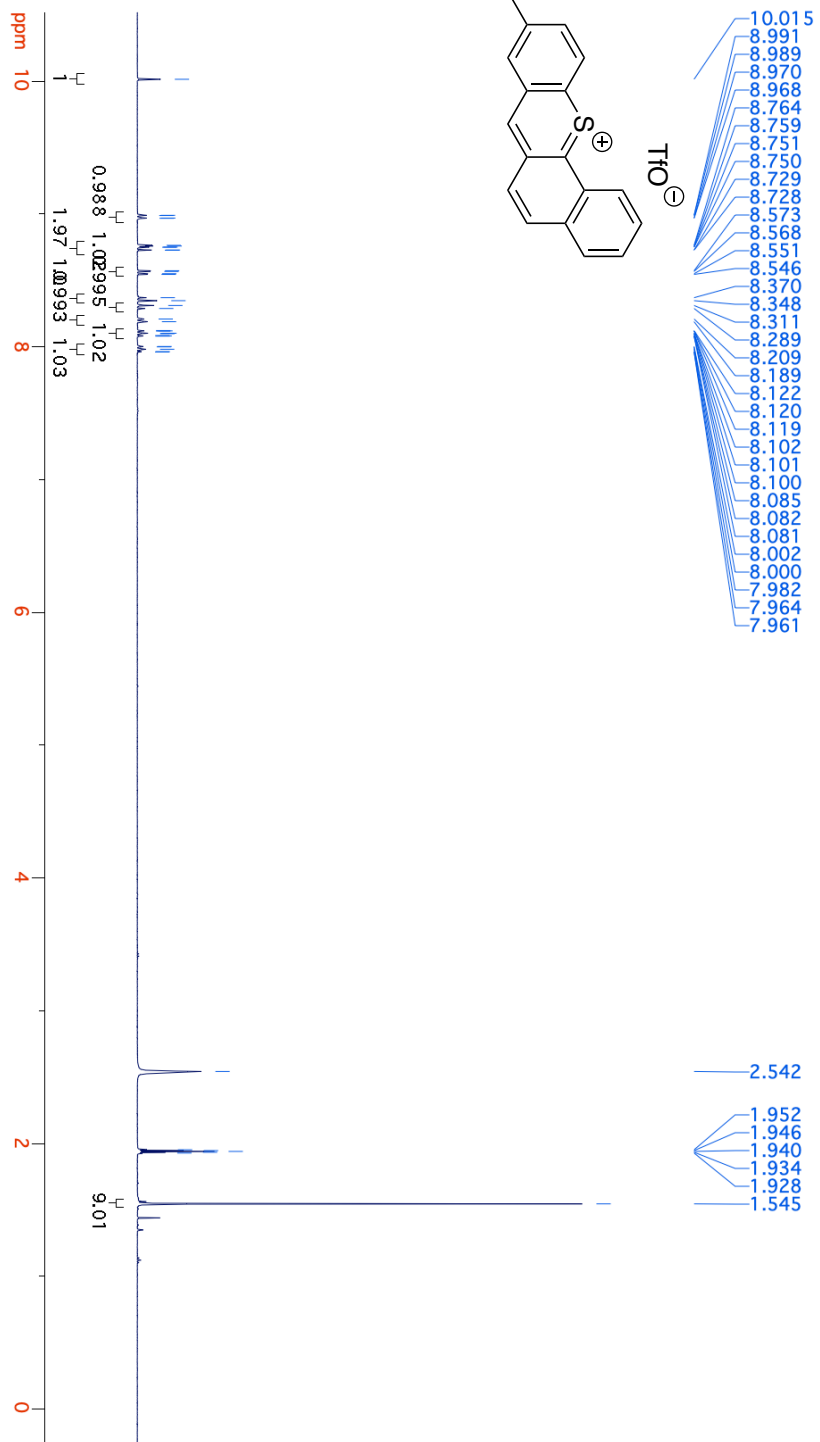
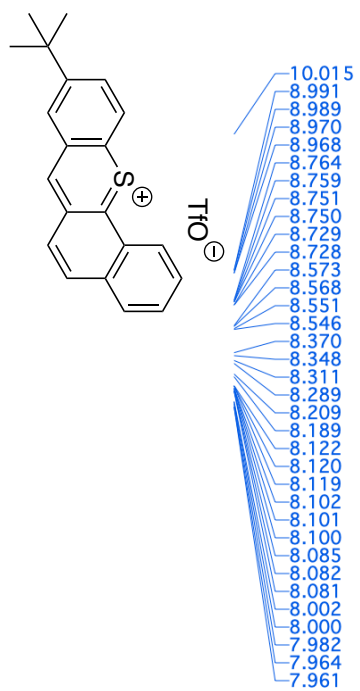
¹³C NMR



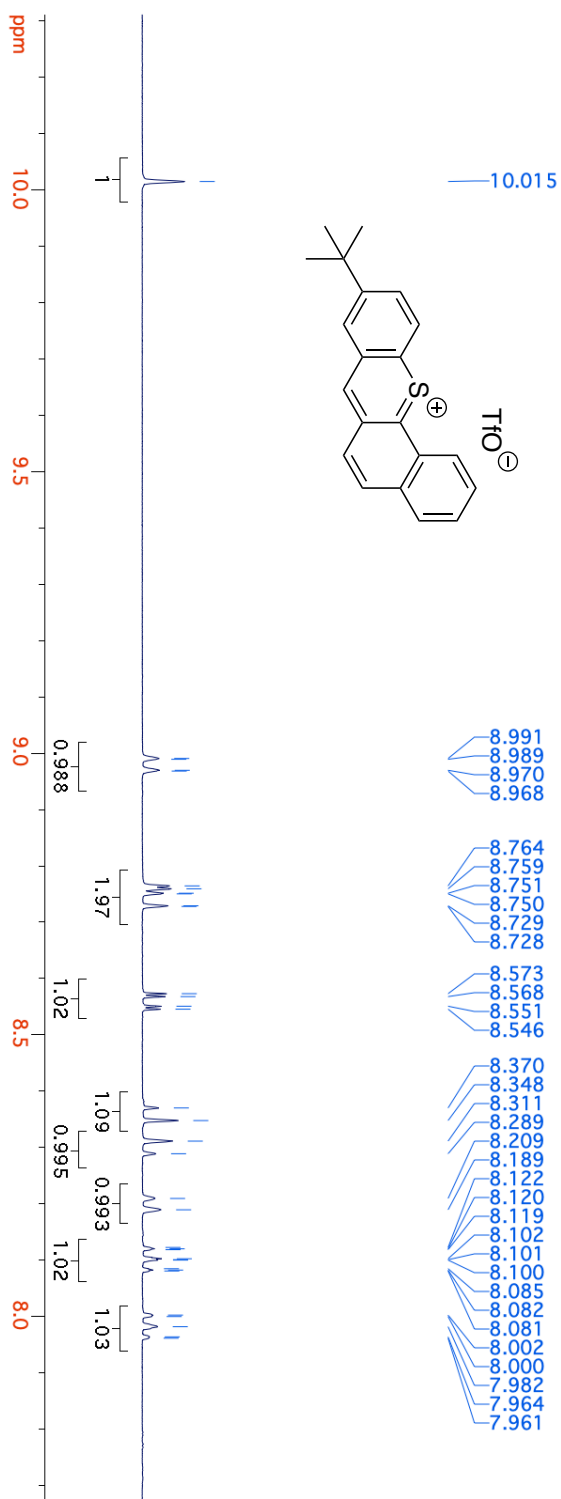
DEPT135



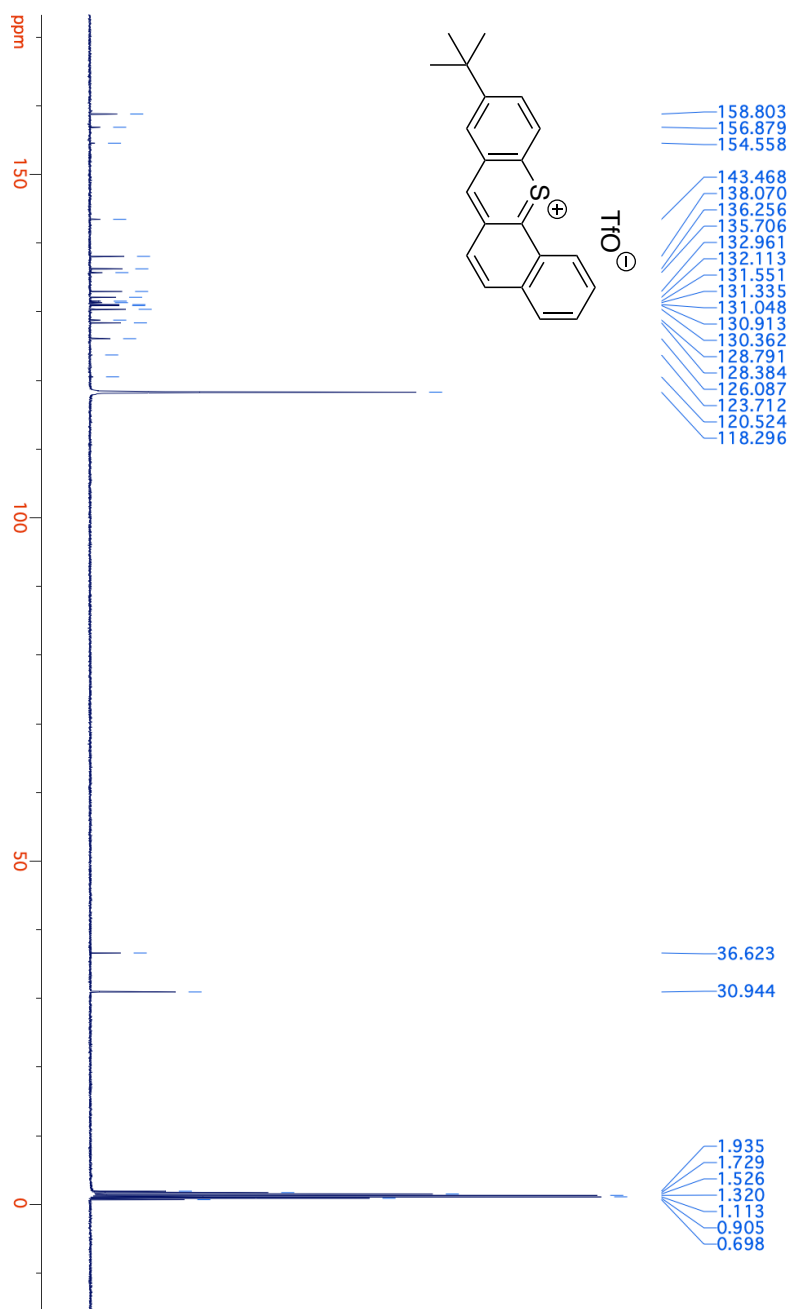
¹H NMR



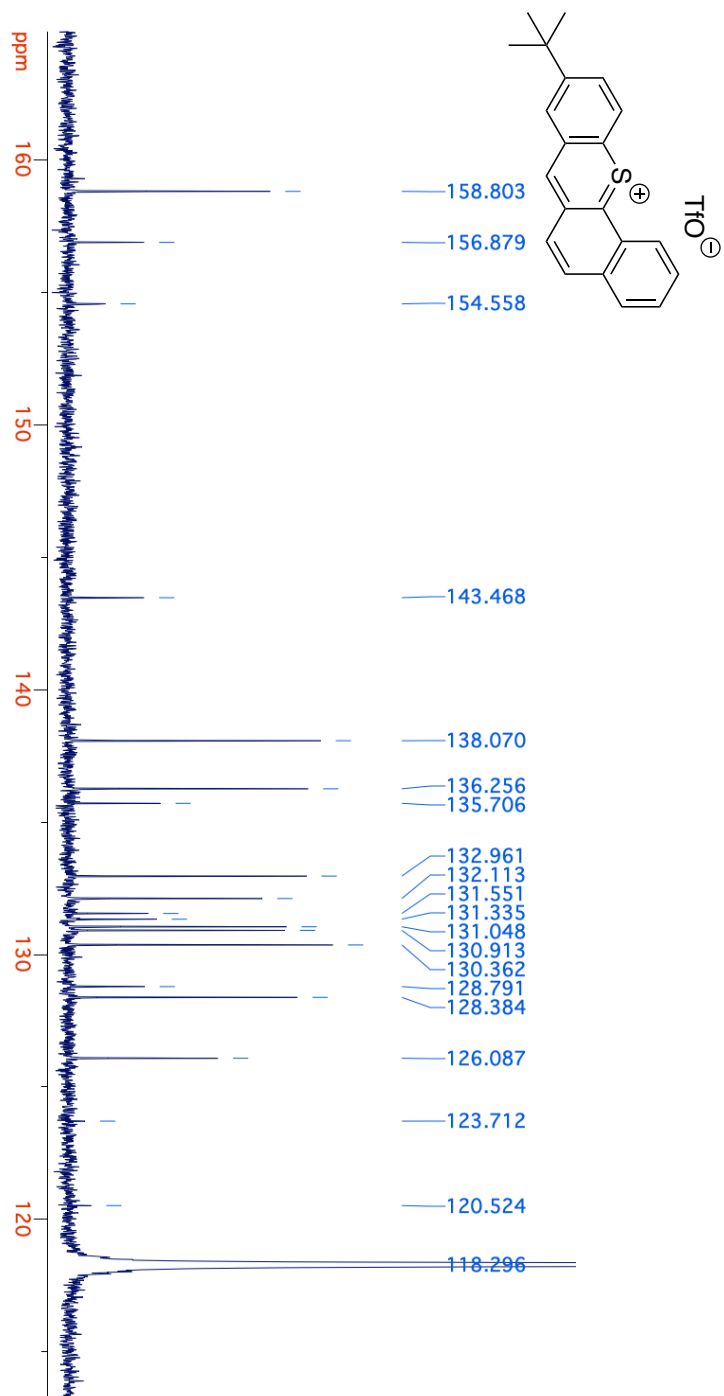
¹H NMR



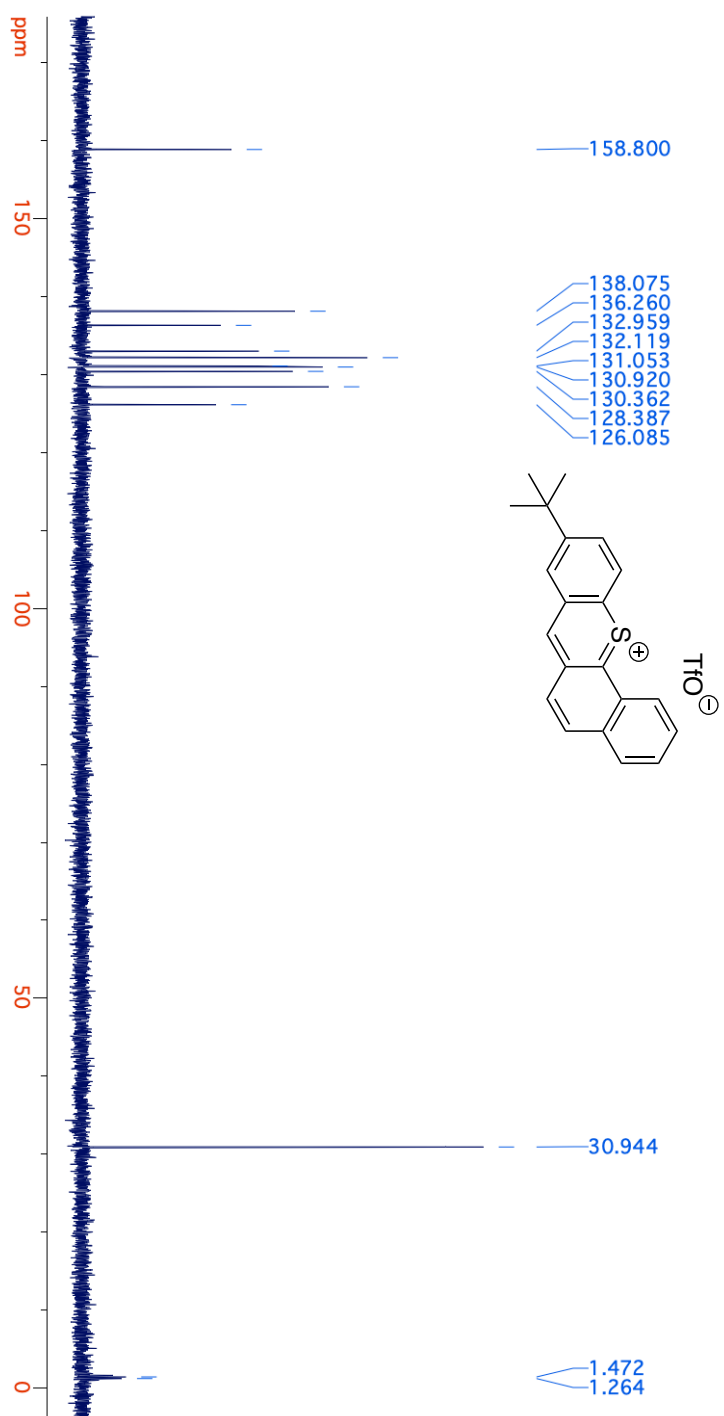
¹³C NMR



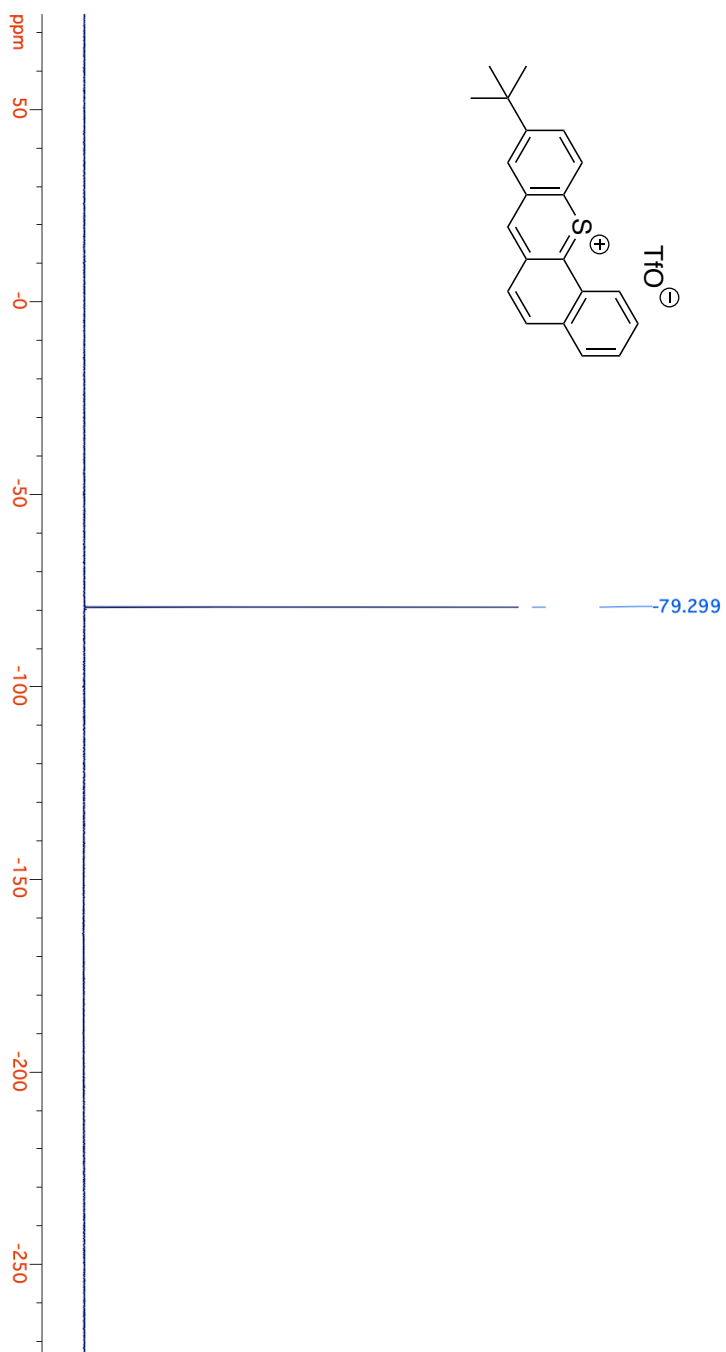
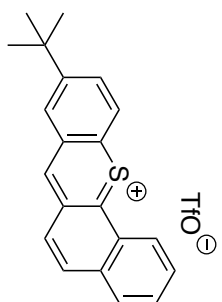
¹³C NMR



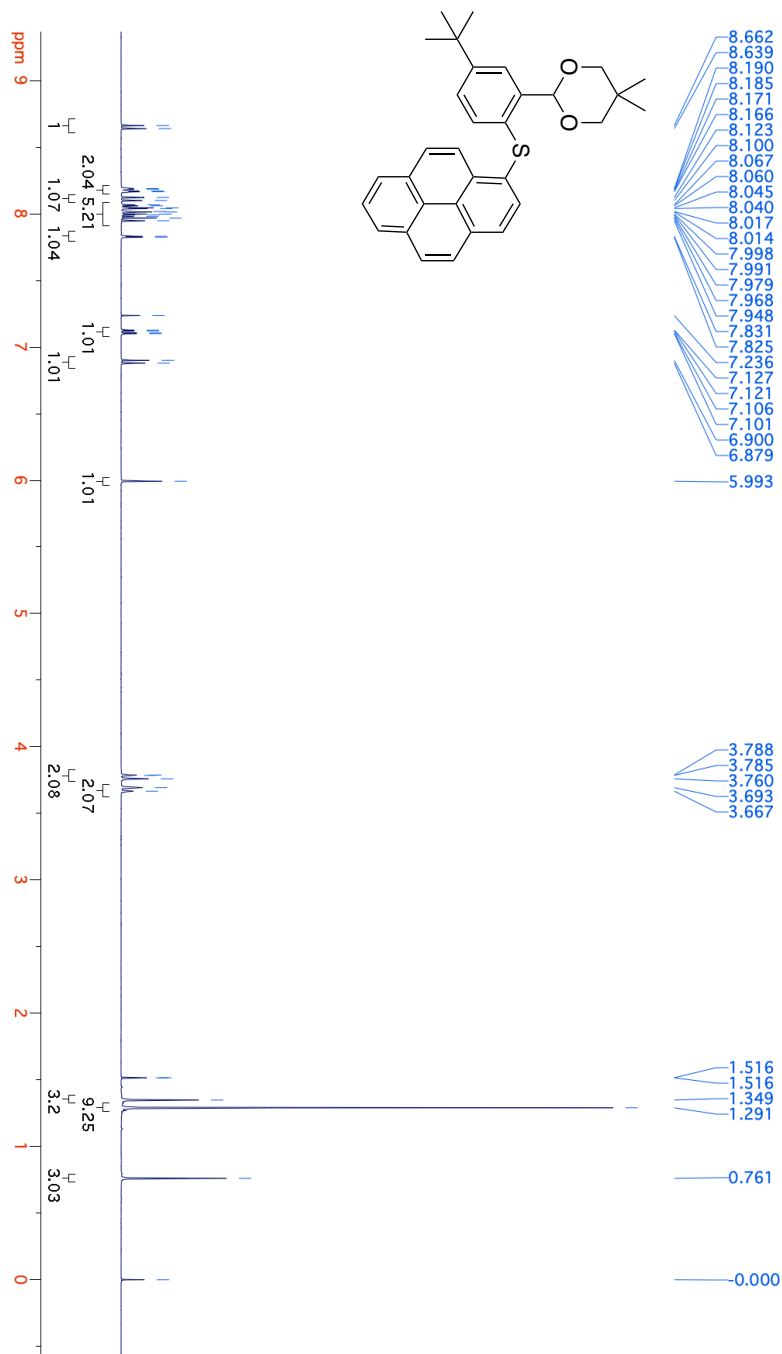
DEPT 135



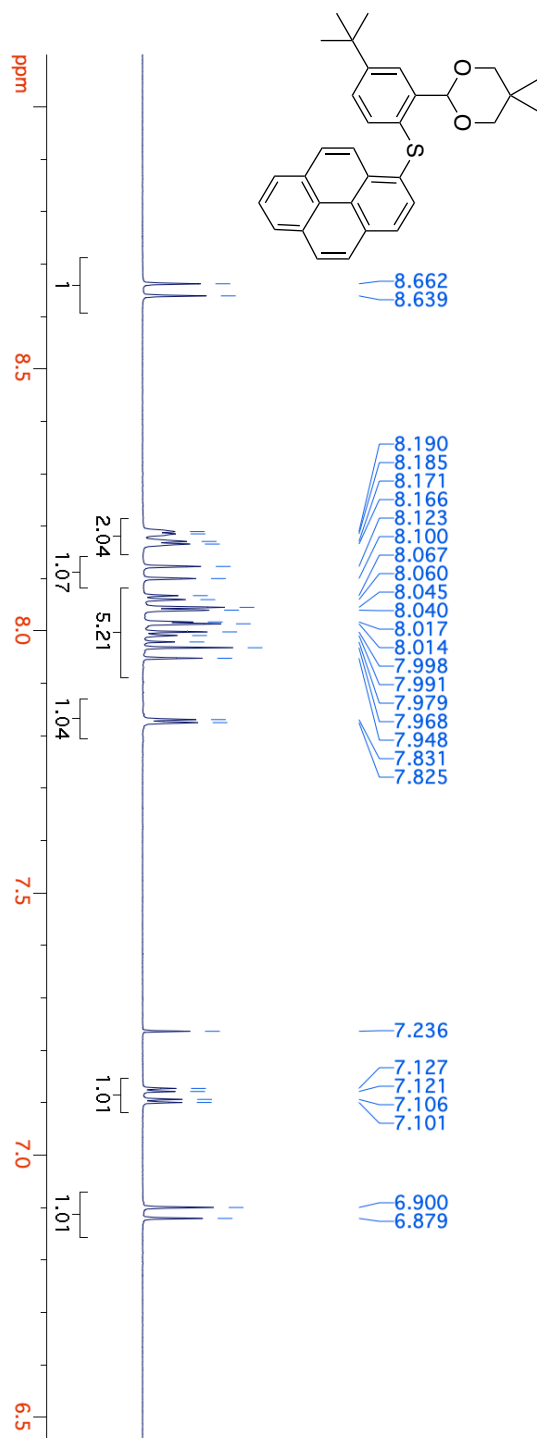
^{19}F NMR



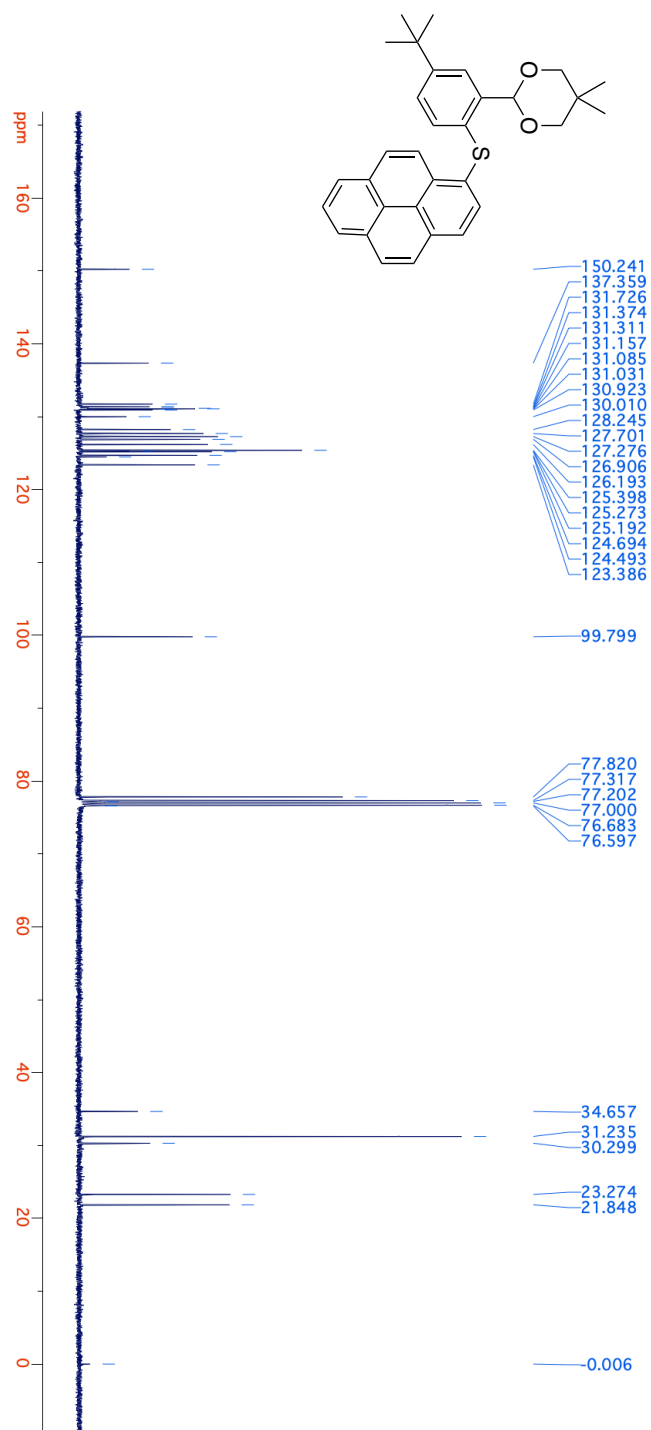
¹H NMR



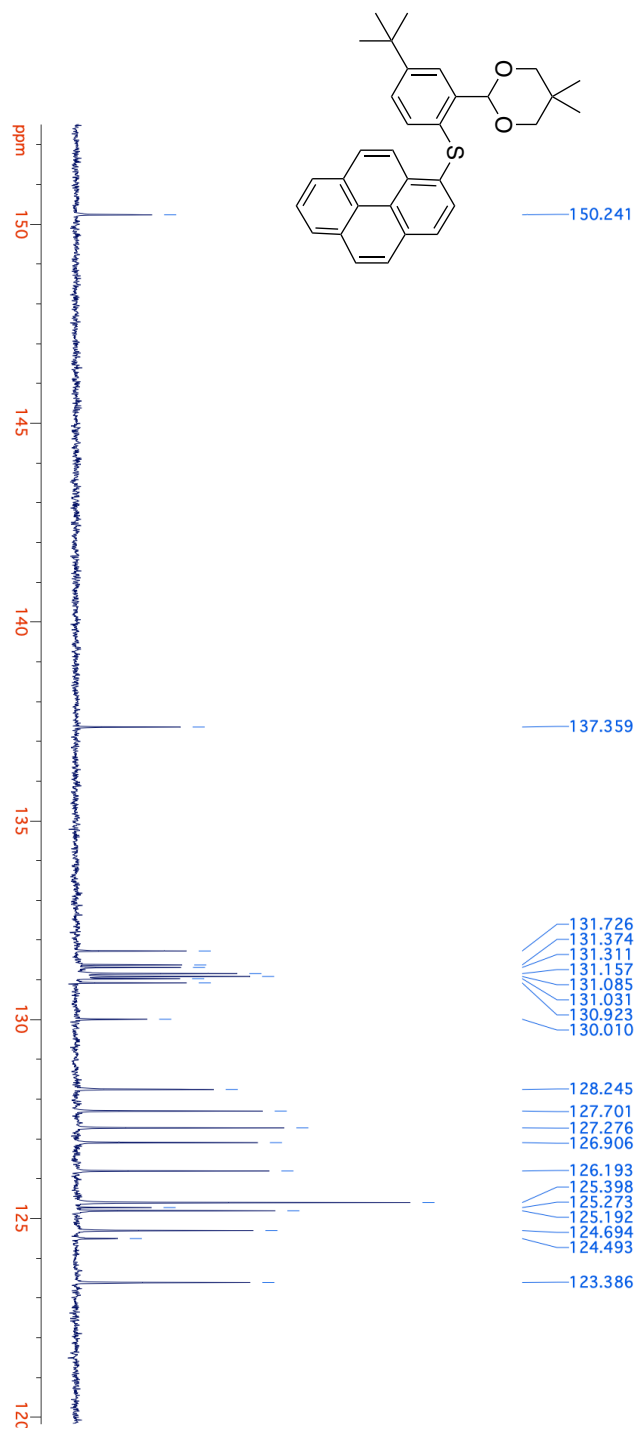
¹H NMR



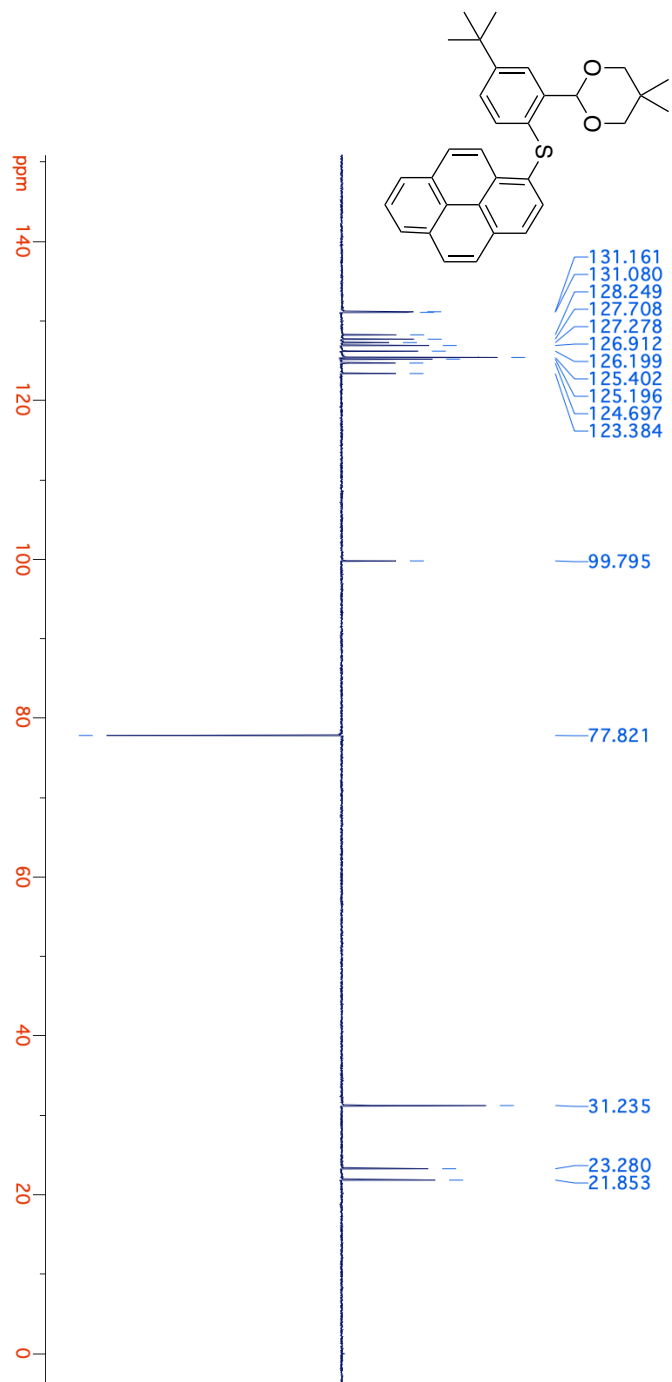
¹³C NMR



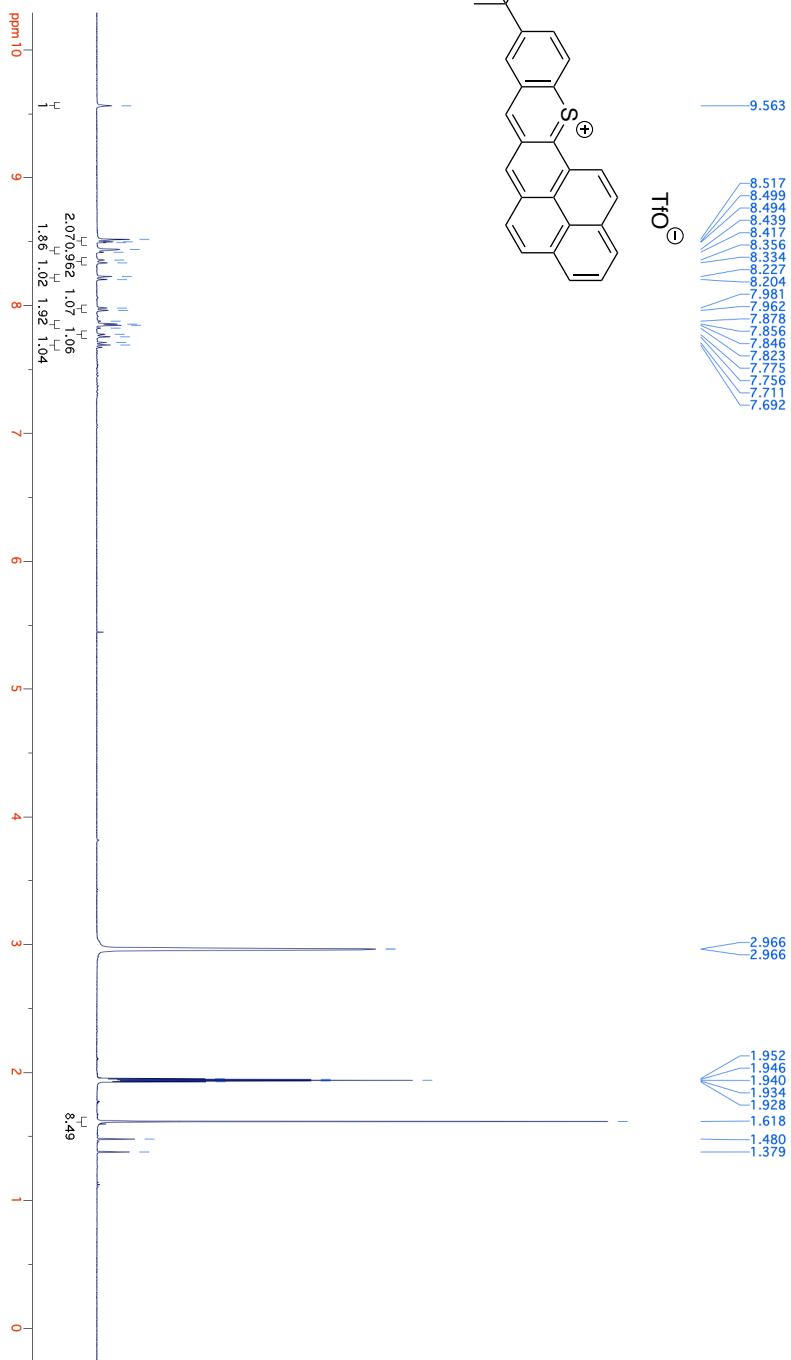
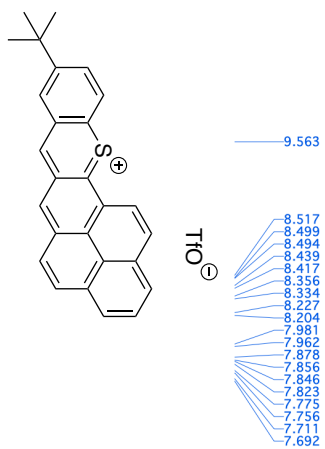
¹³C NMR



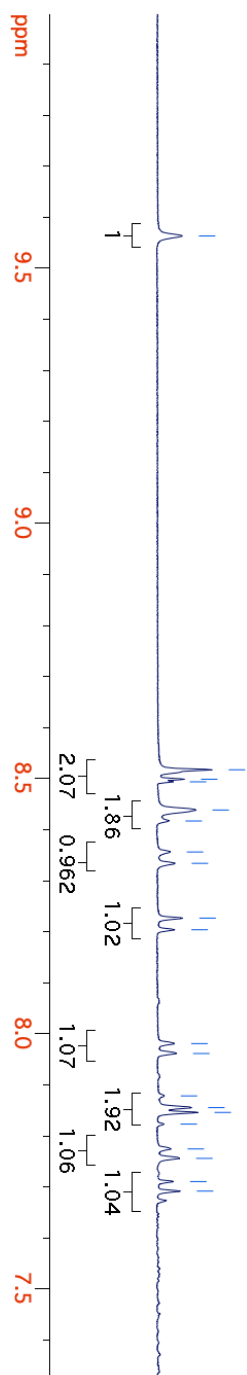
DEPT 135



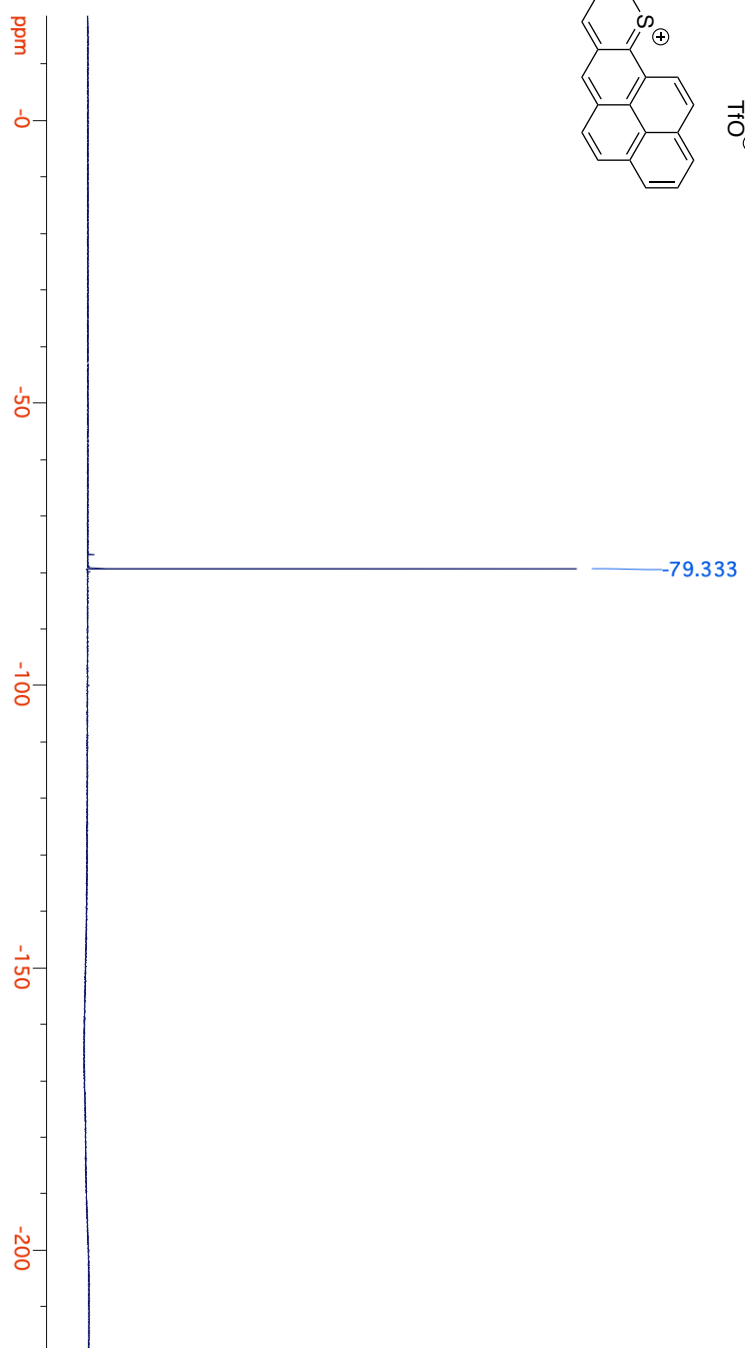
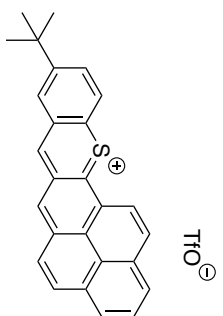
¹H NMR



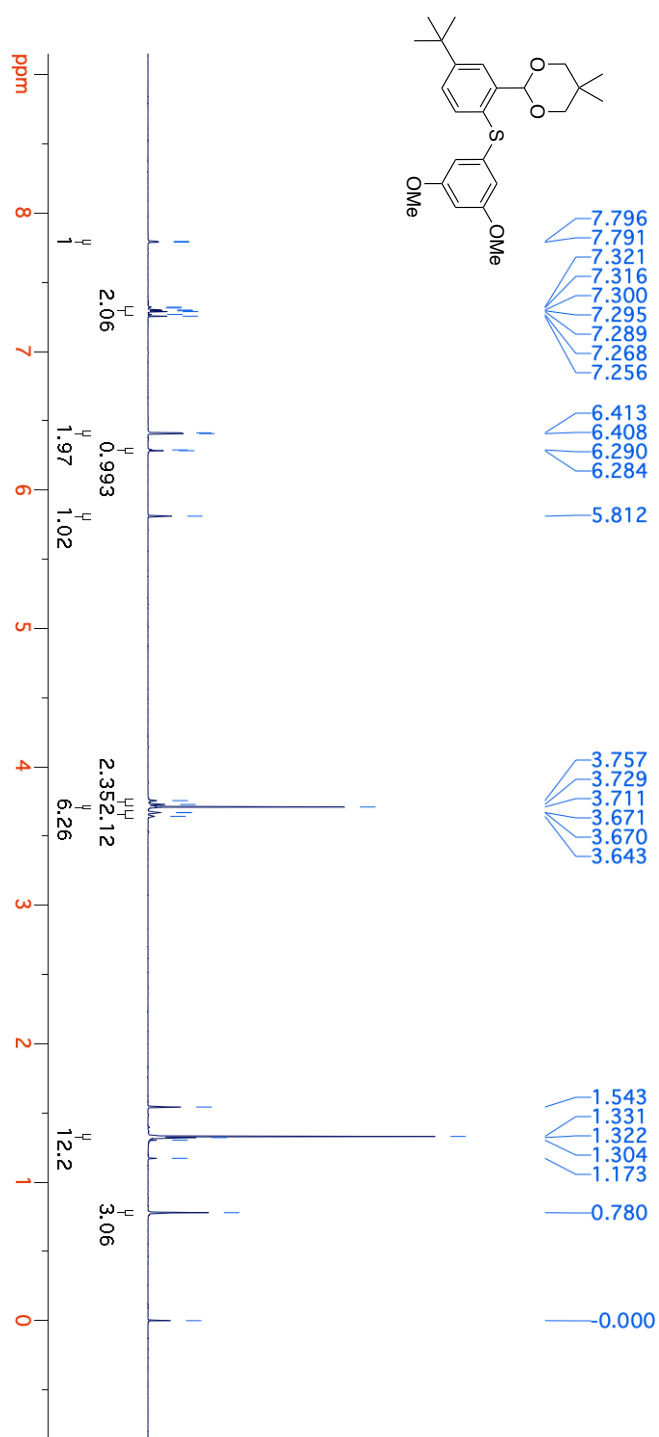
¹H NMR



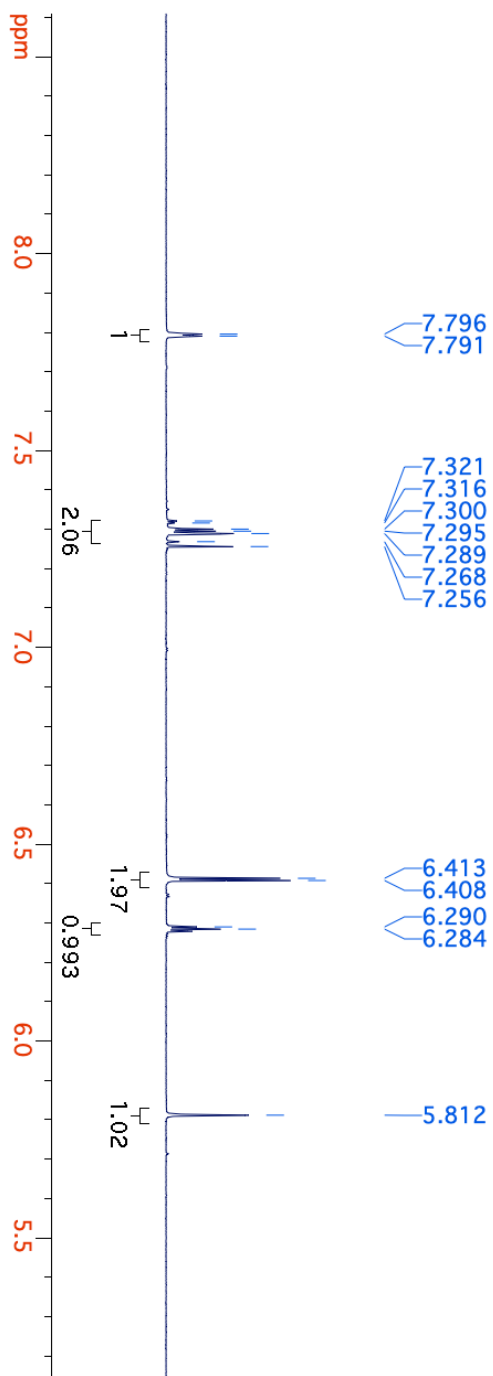
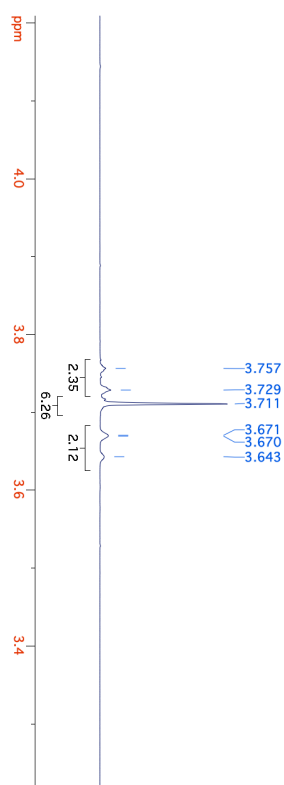
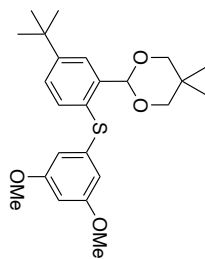
^{19}F NMR



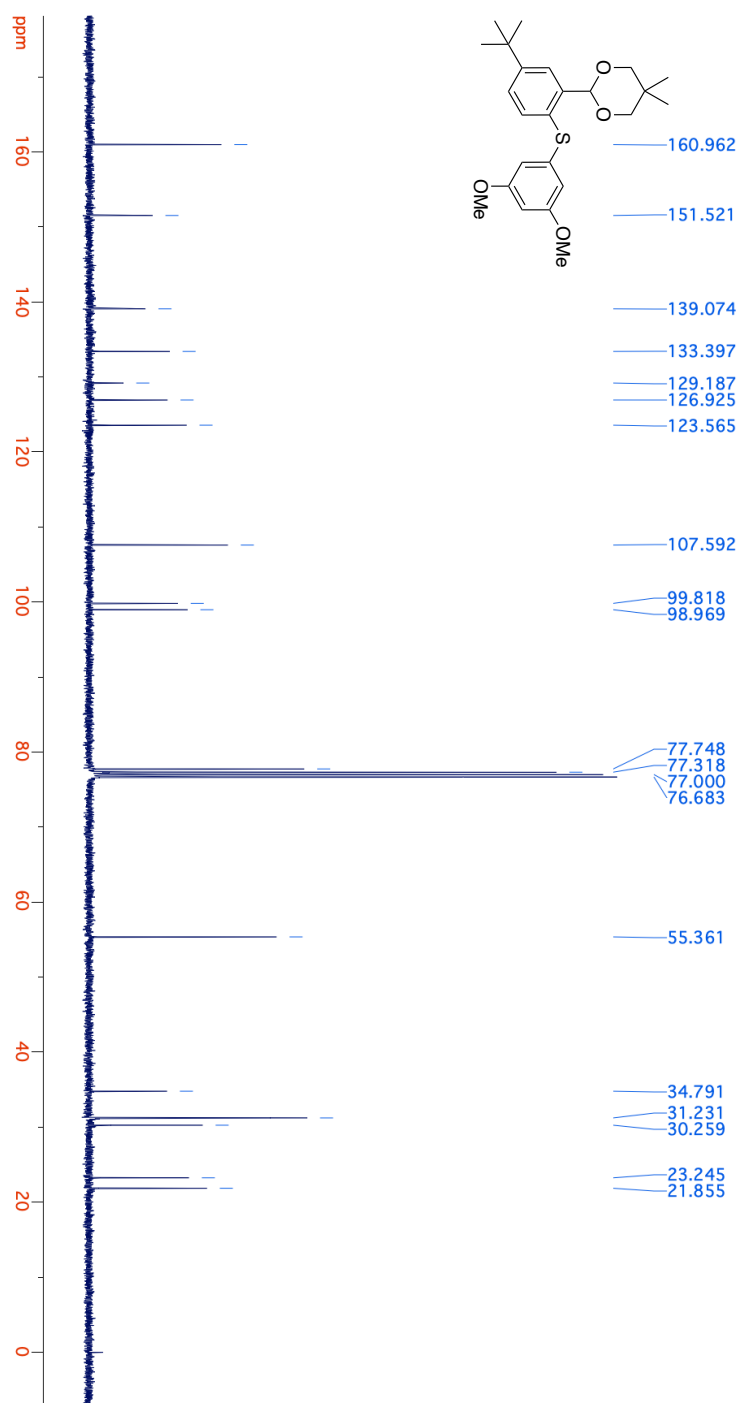
¹H NMR



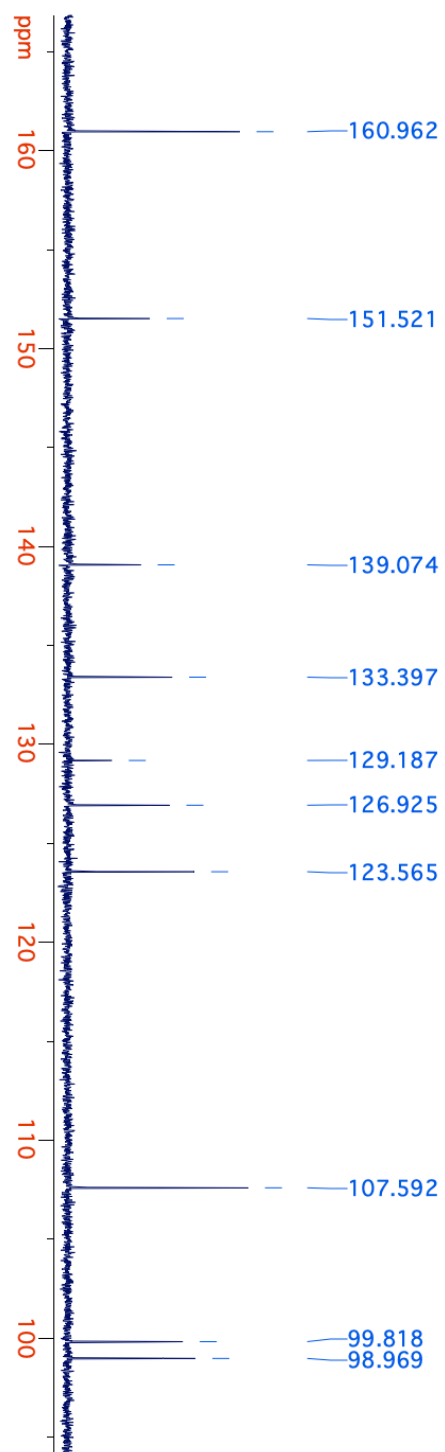
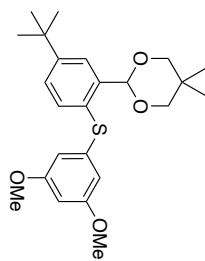
¹H NMR



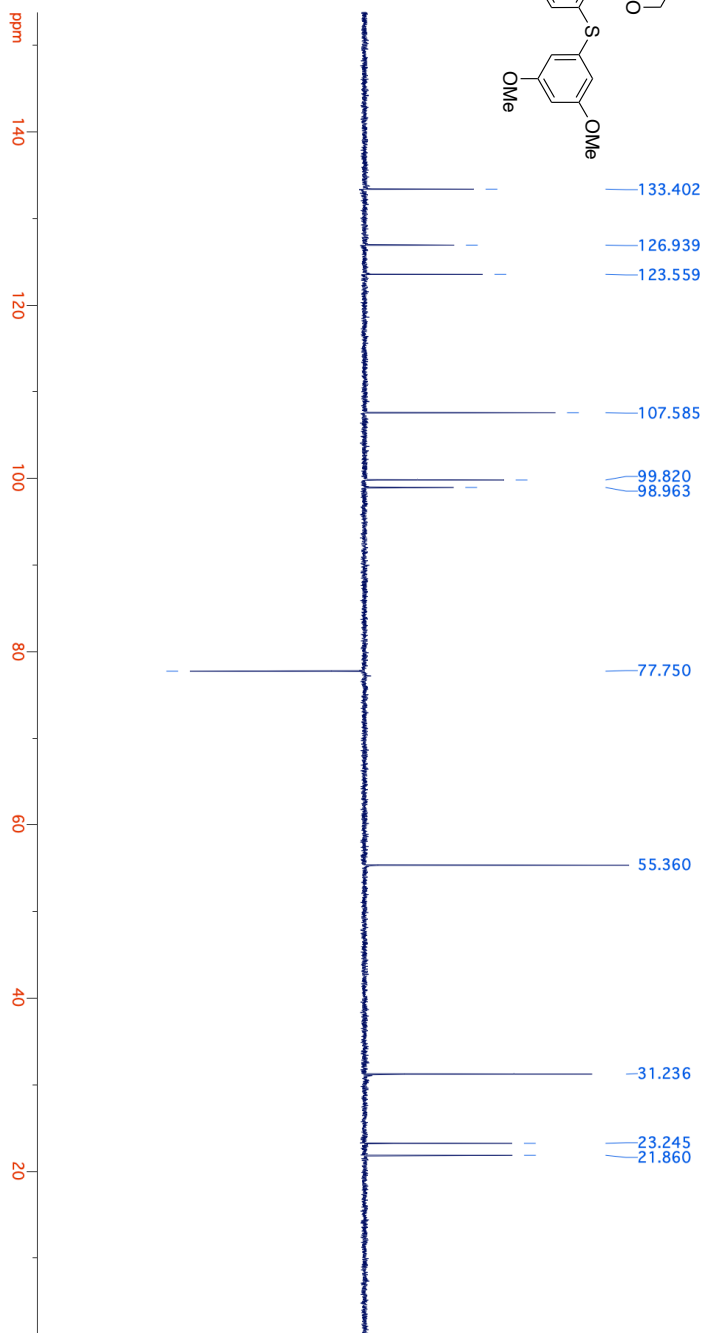
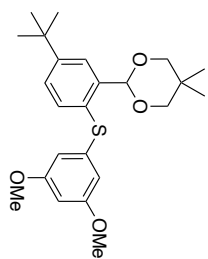
¹³C NMR



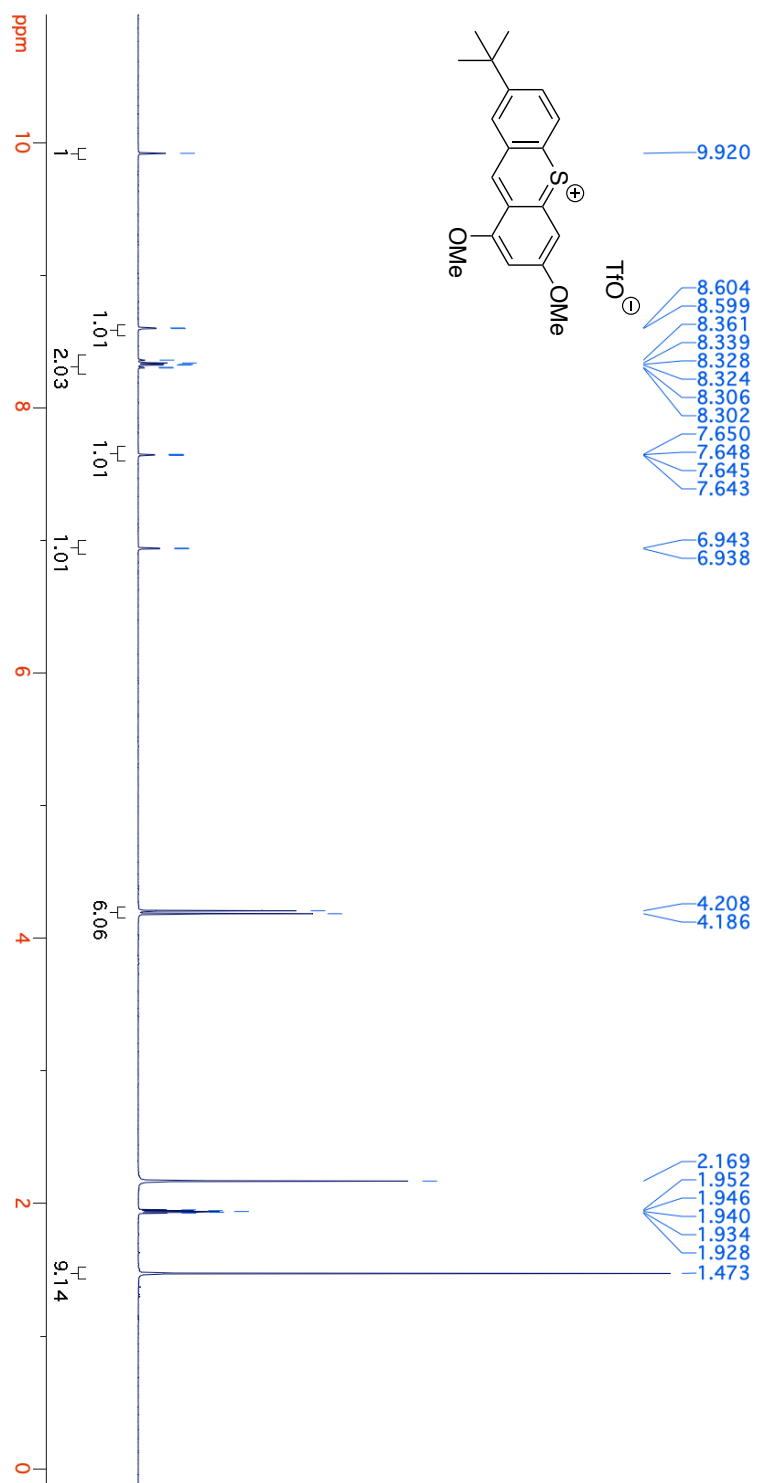
¹³C NMR



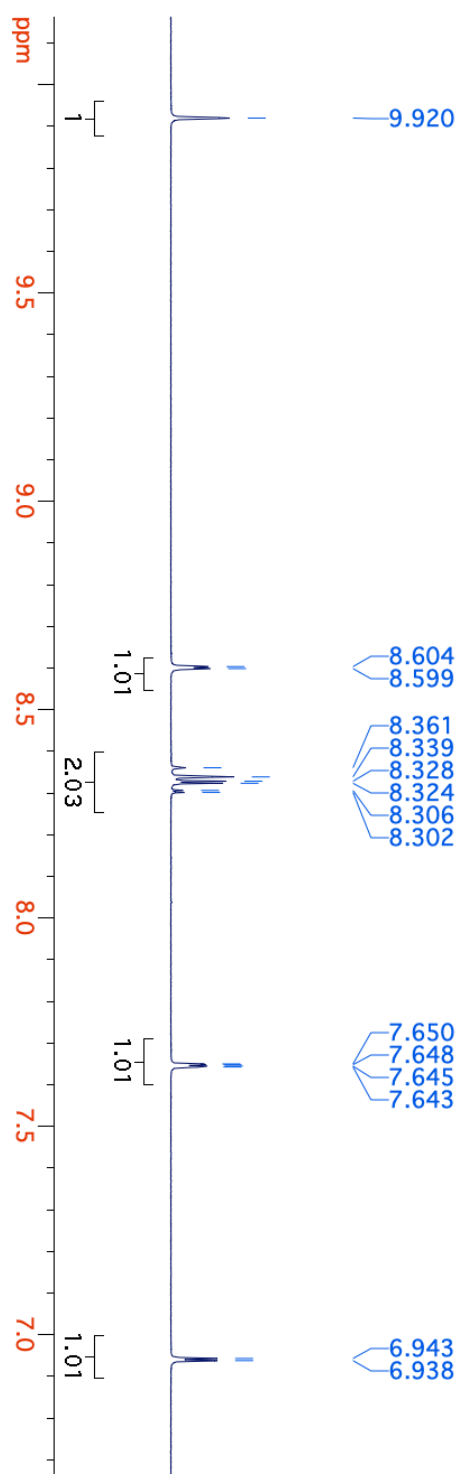
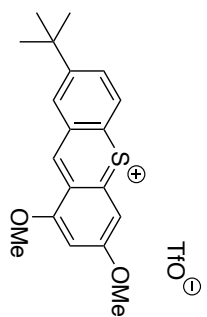
DEPT135



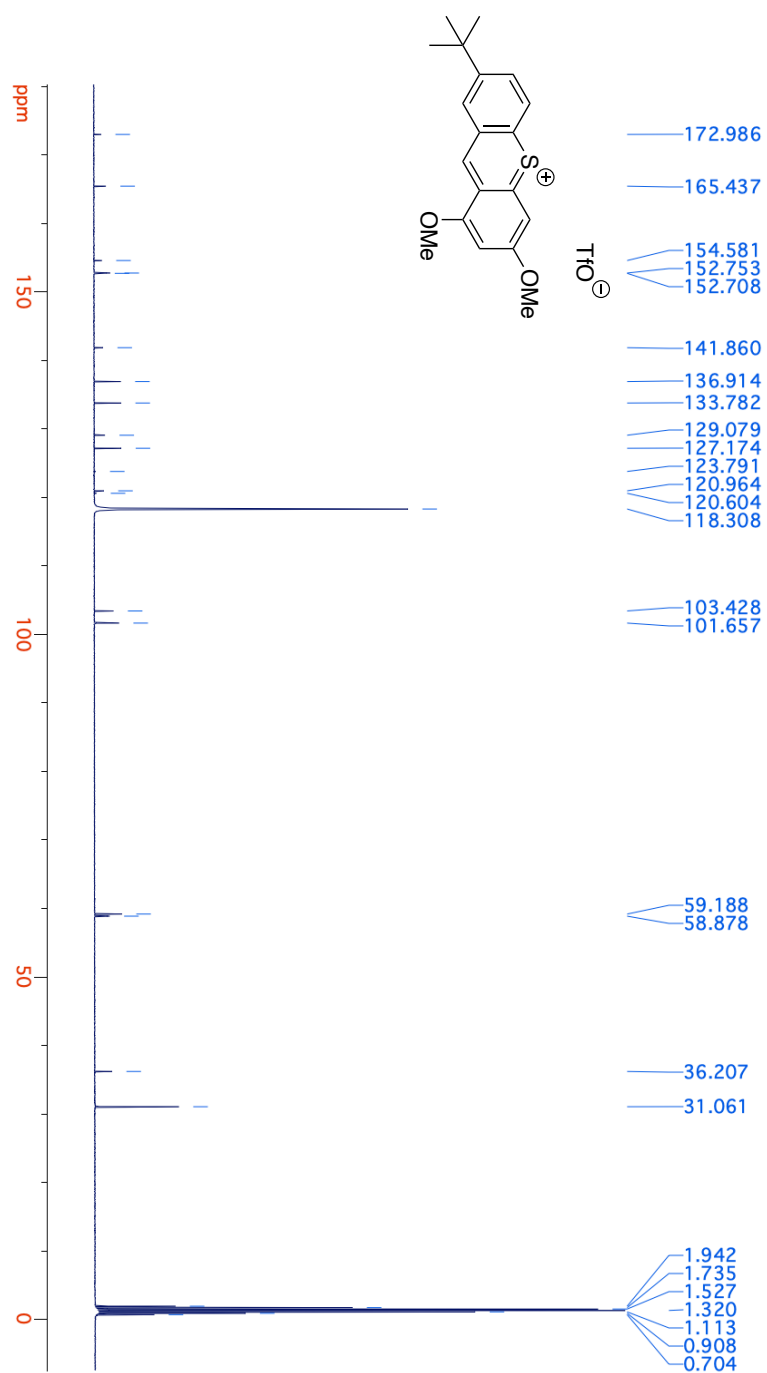
¹H NMR



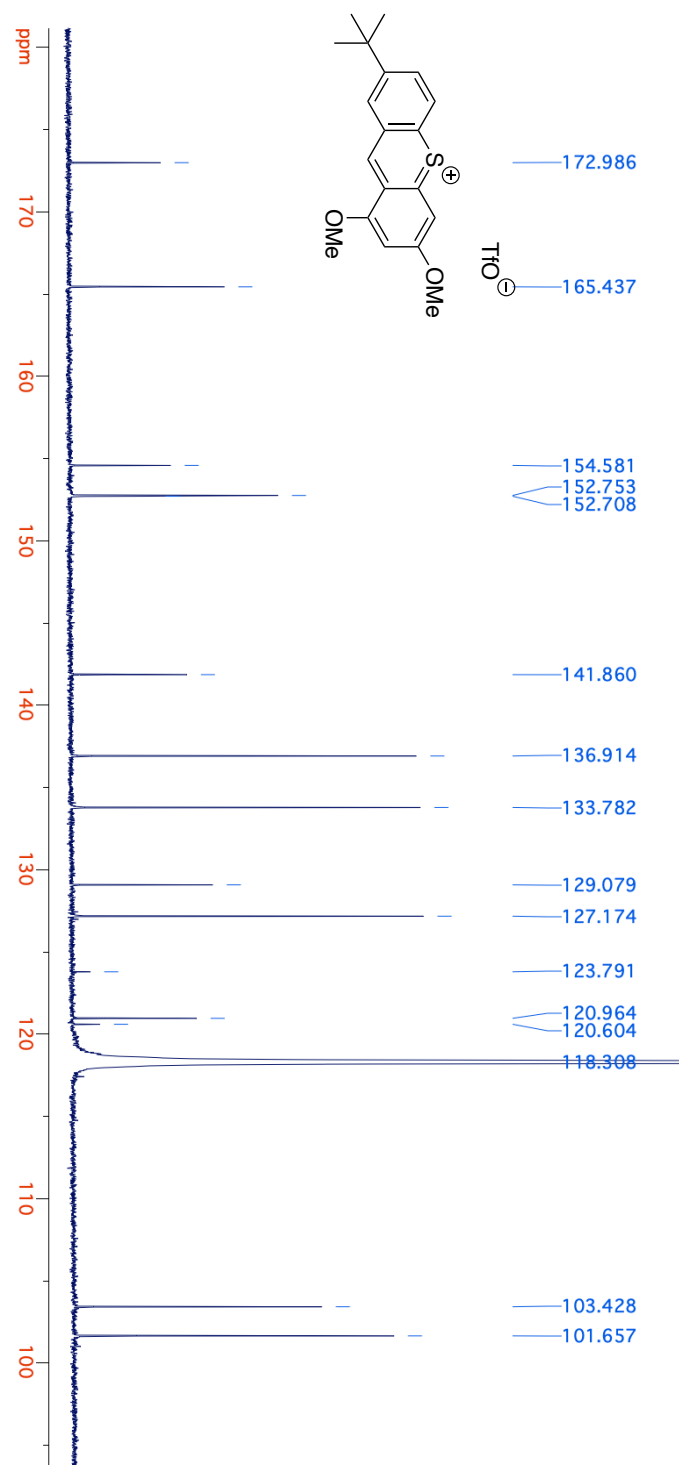
¹H NMR



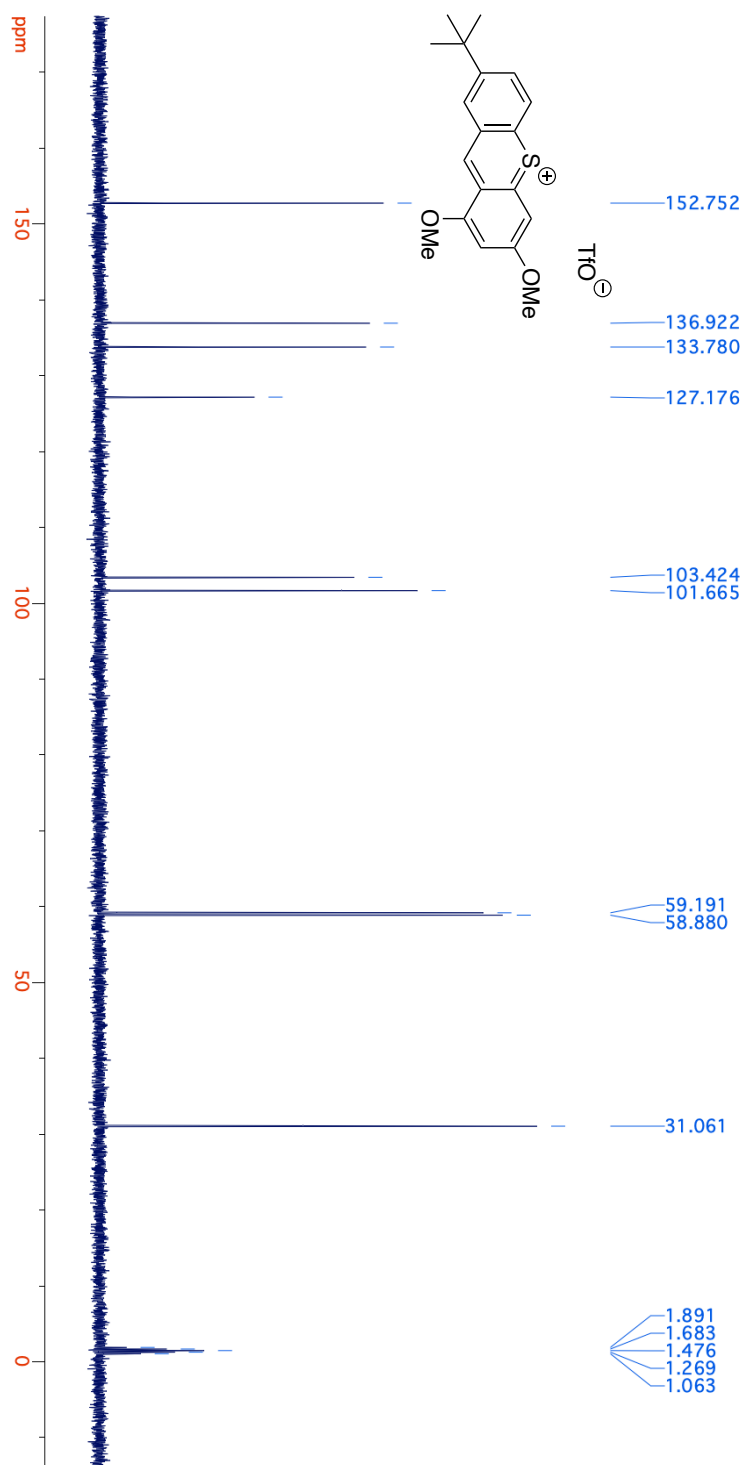
¹³C NMR



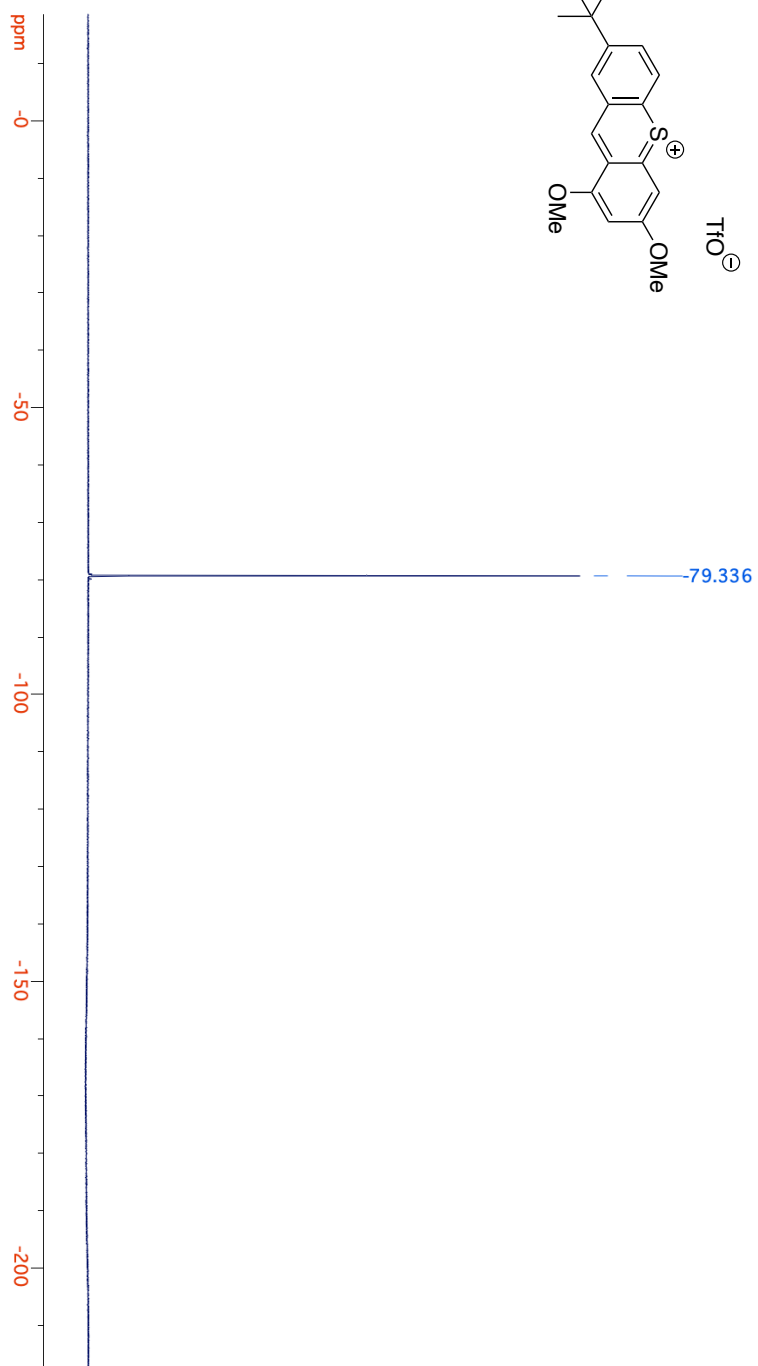
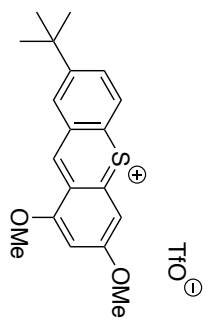
¹³C NMR



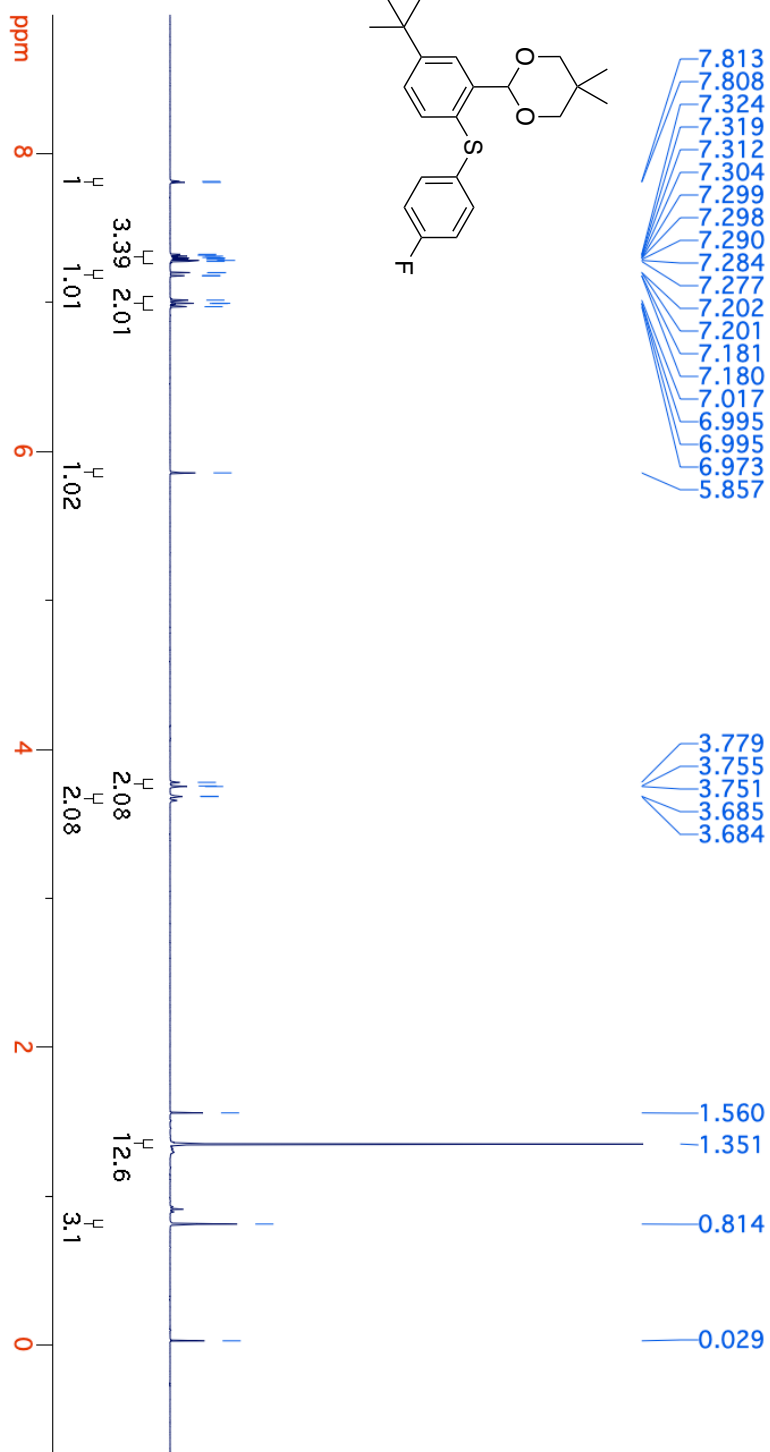
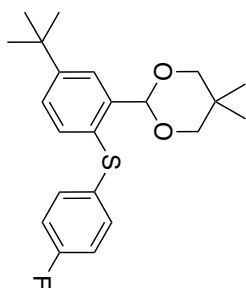
DEPT 135



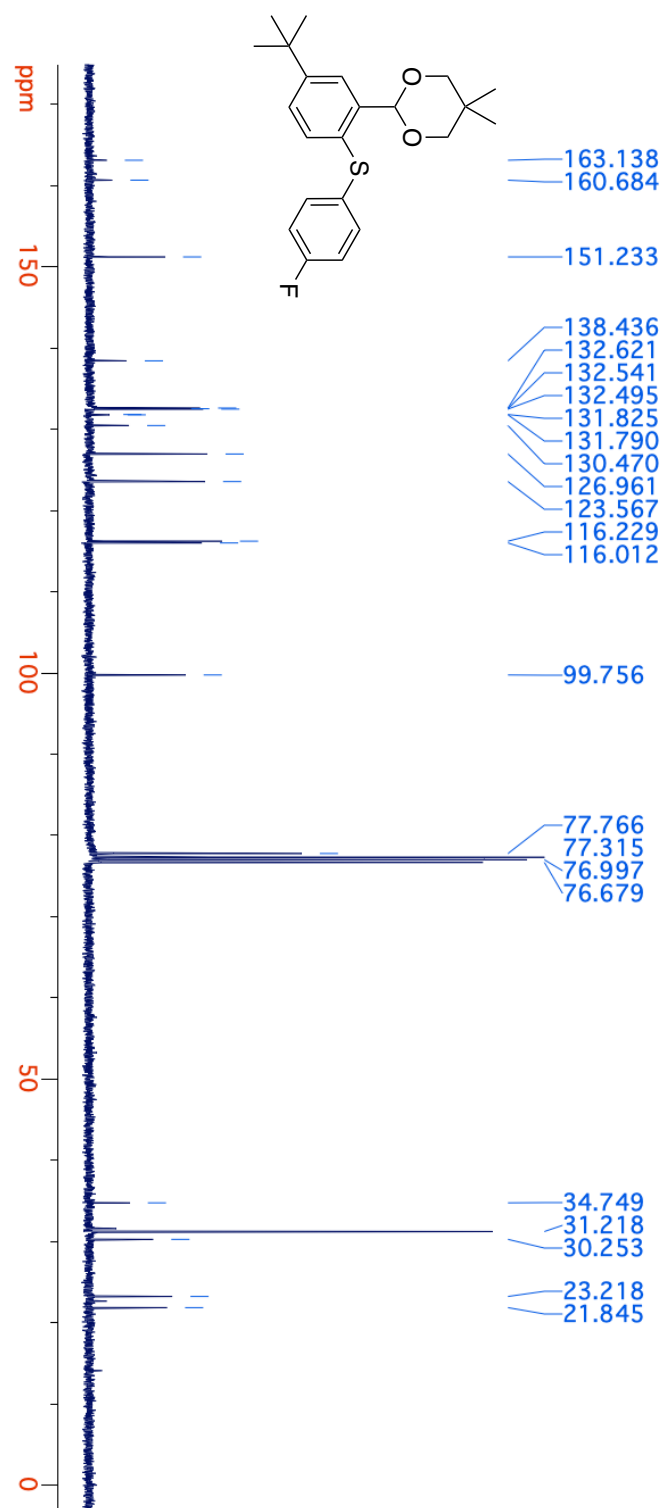
¹⁹F NMR



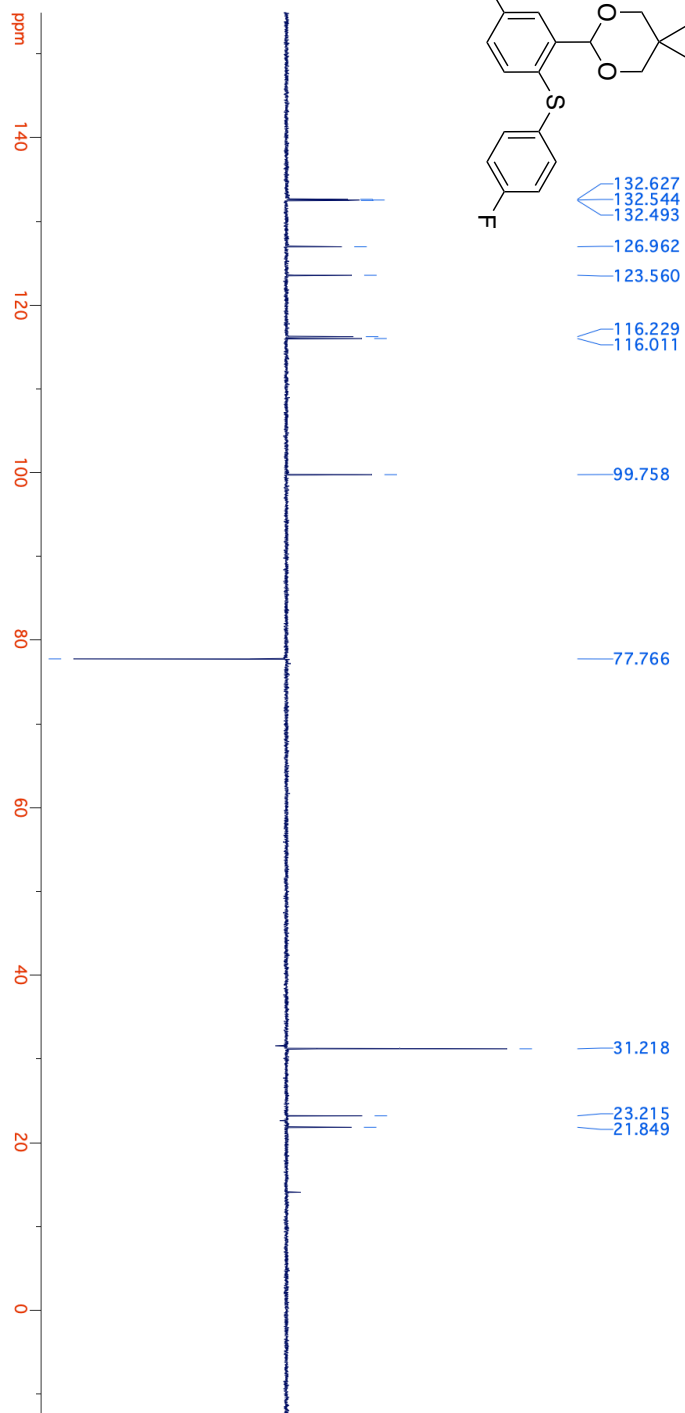
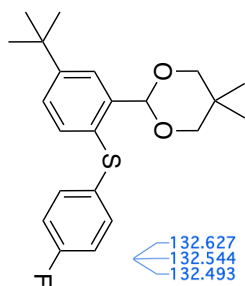
¹H NMR



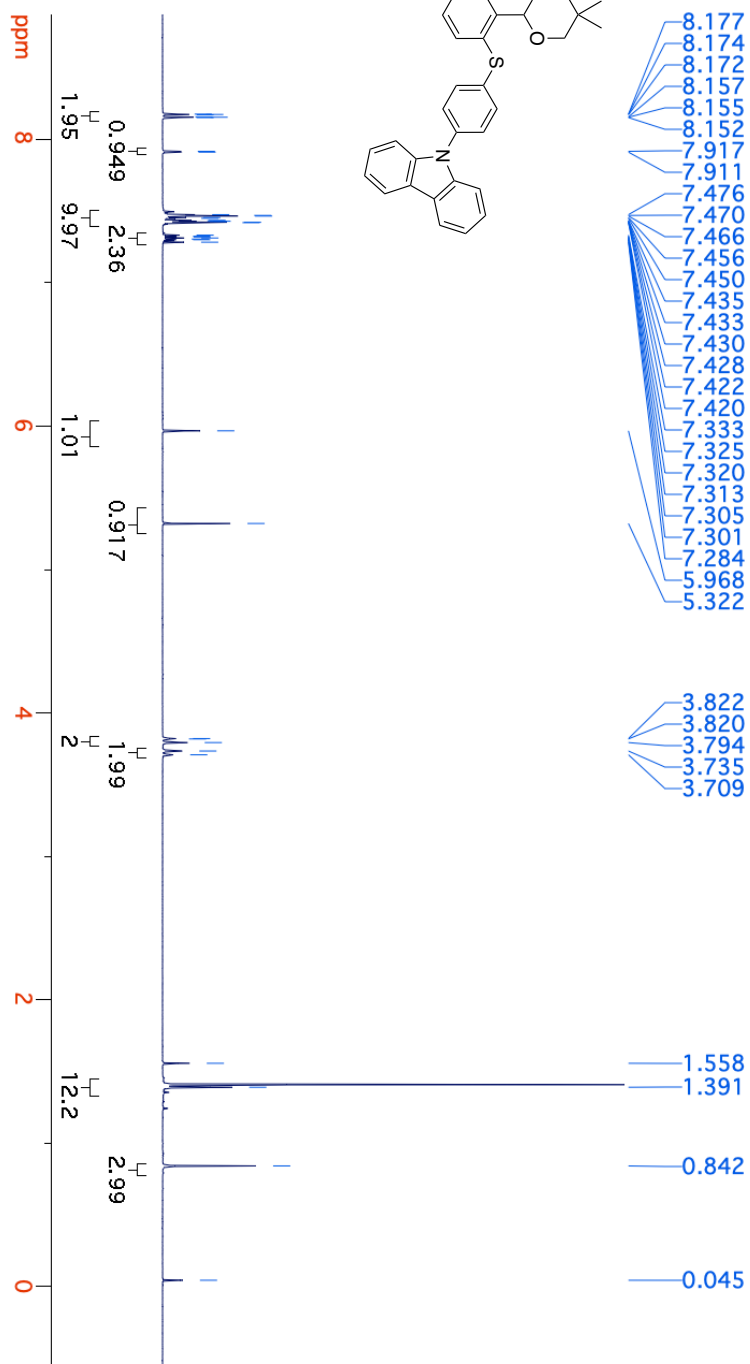
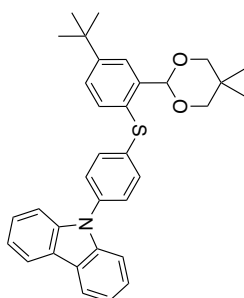
¹³C NMR

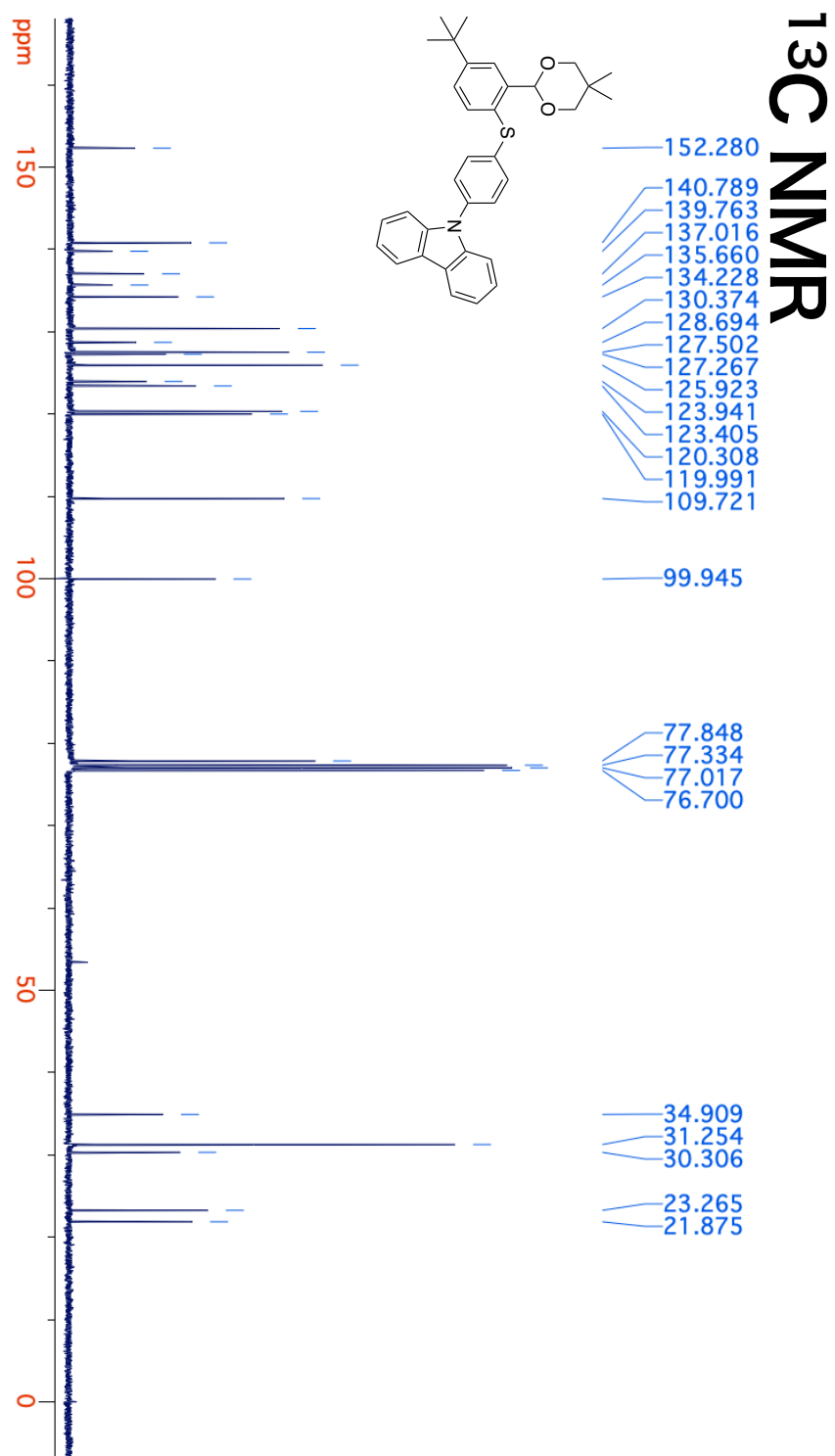


DEPT 135

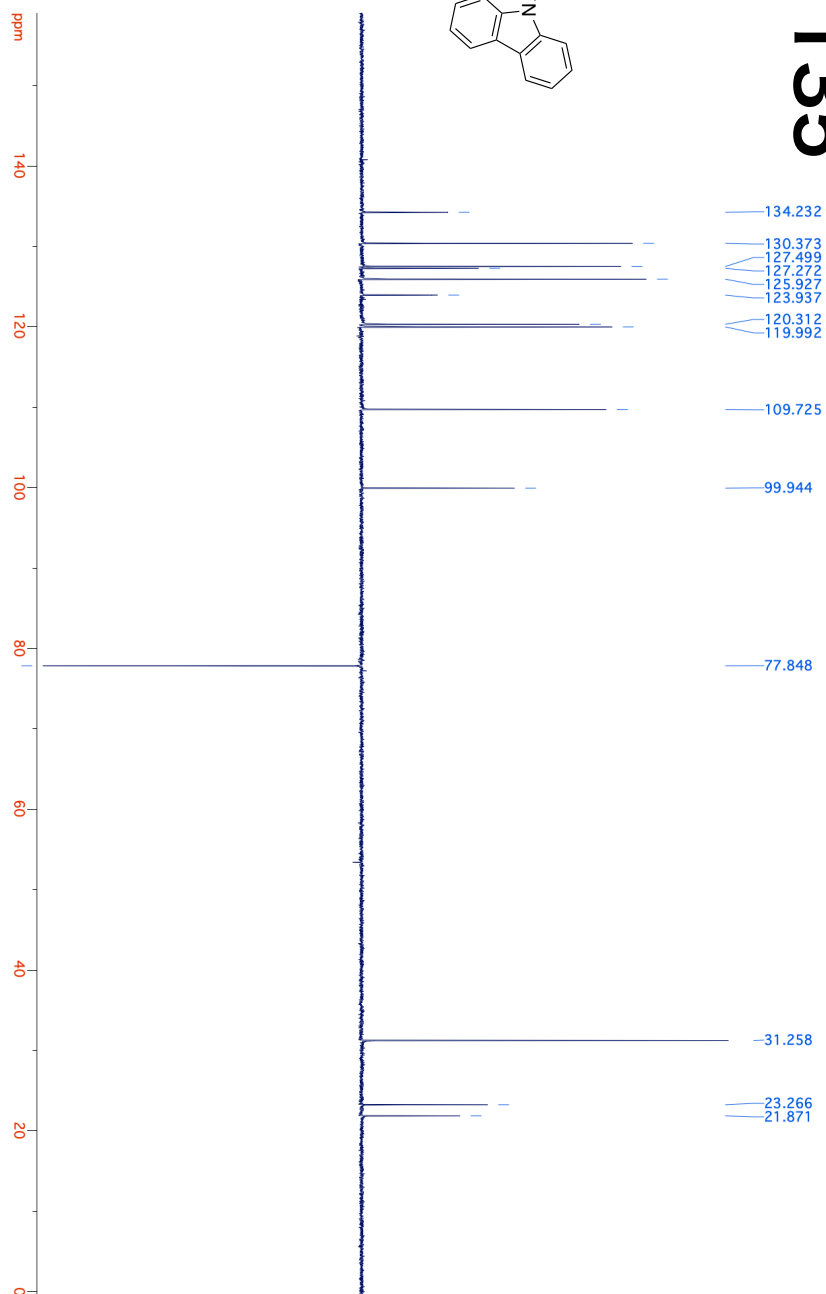
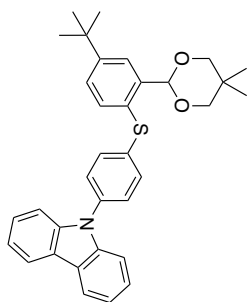


¹H NMR

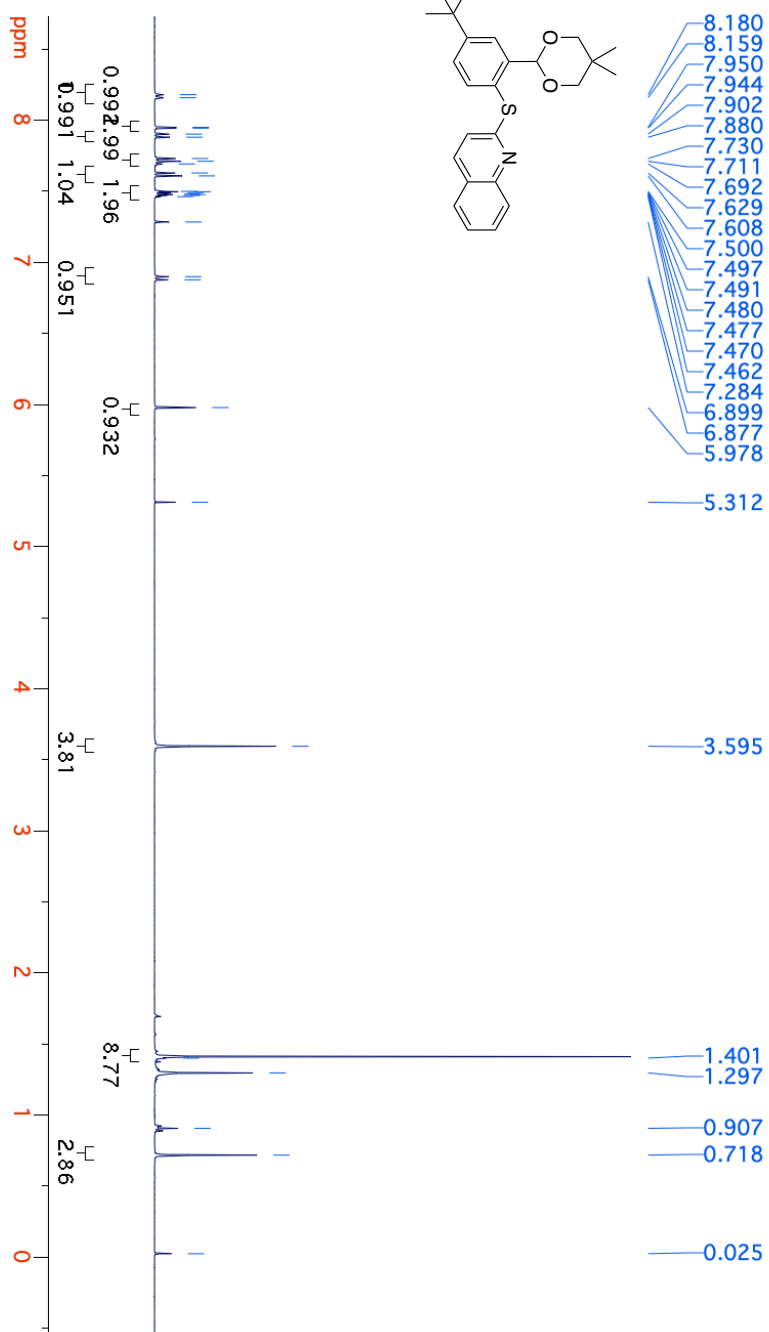
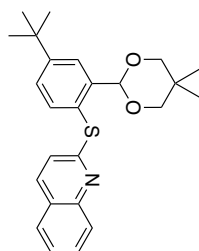




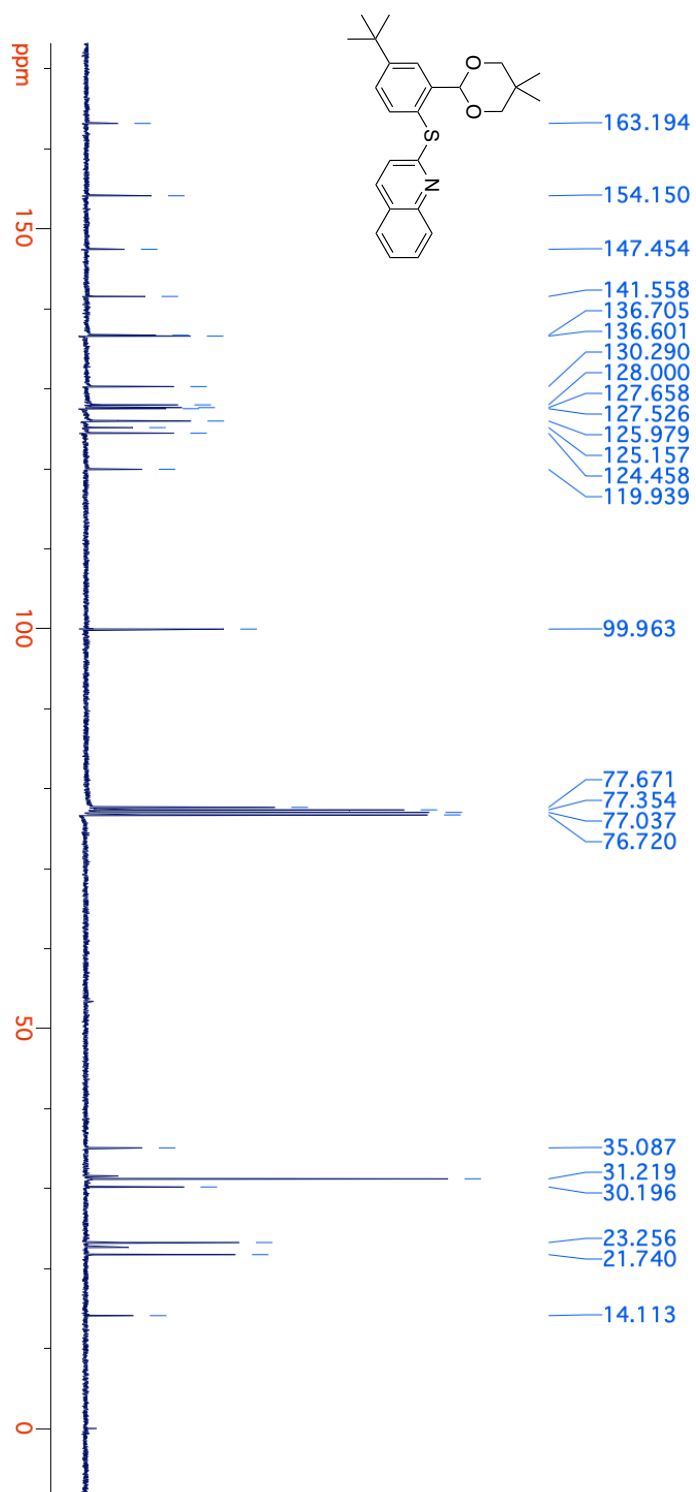
DEPT 135



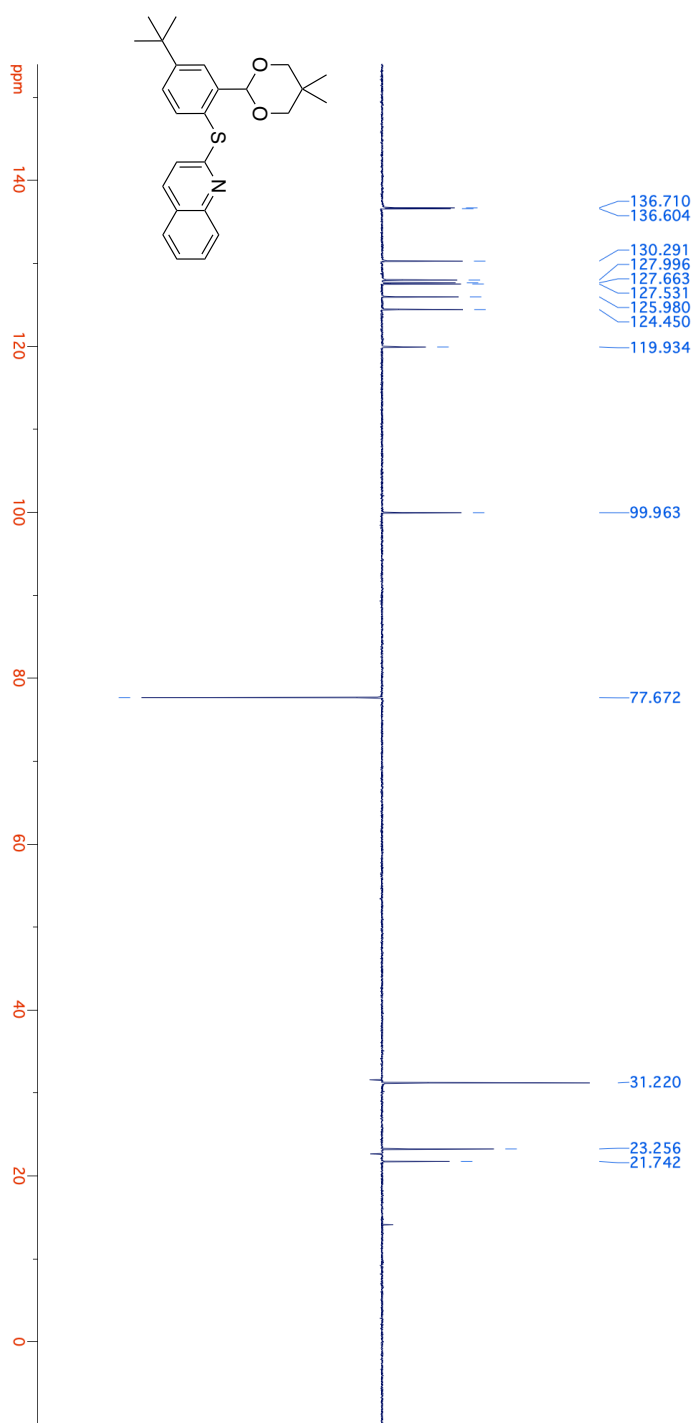
¹H NMR



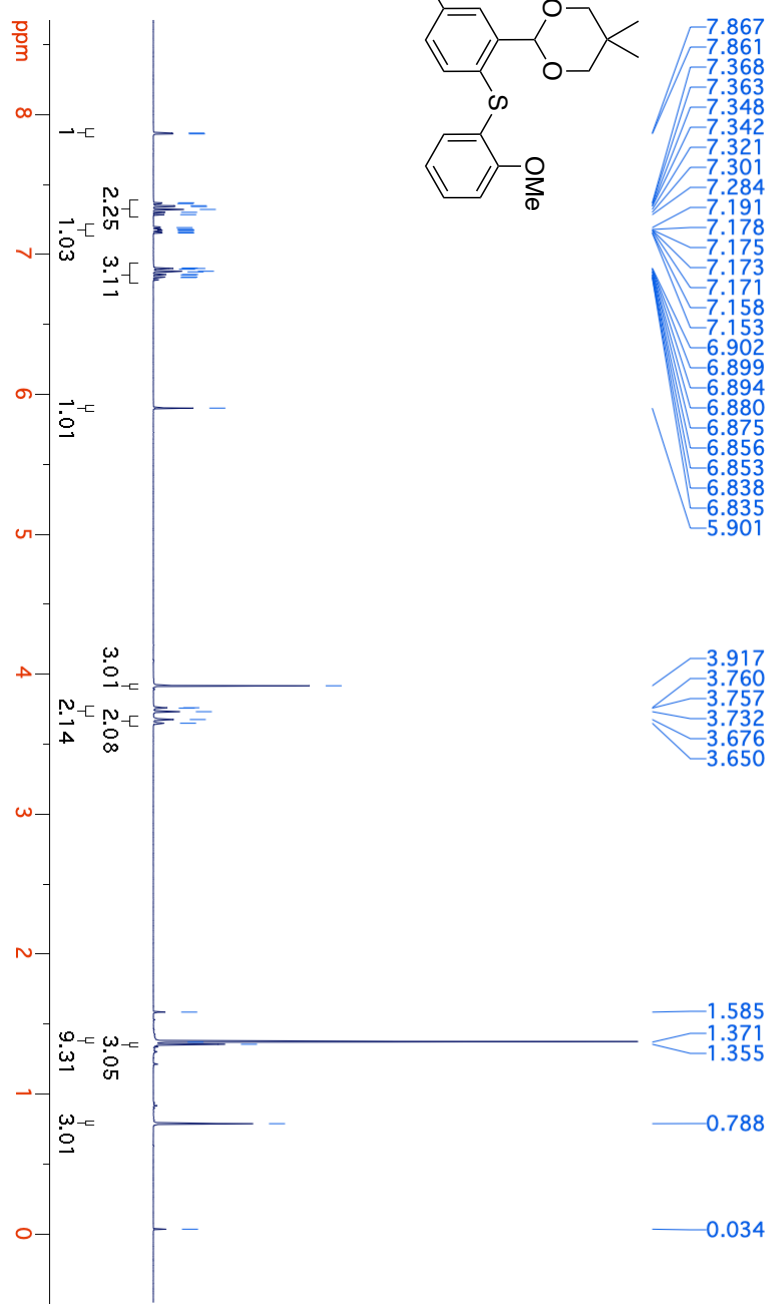
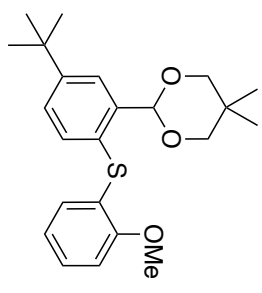
¹³C NMR



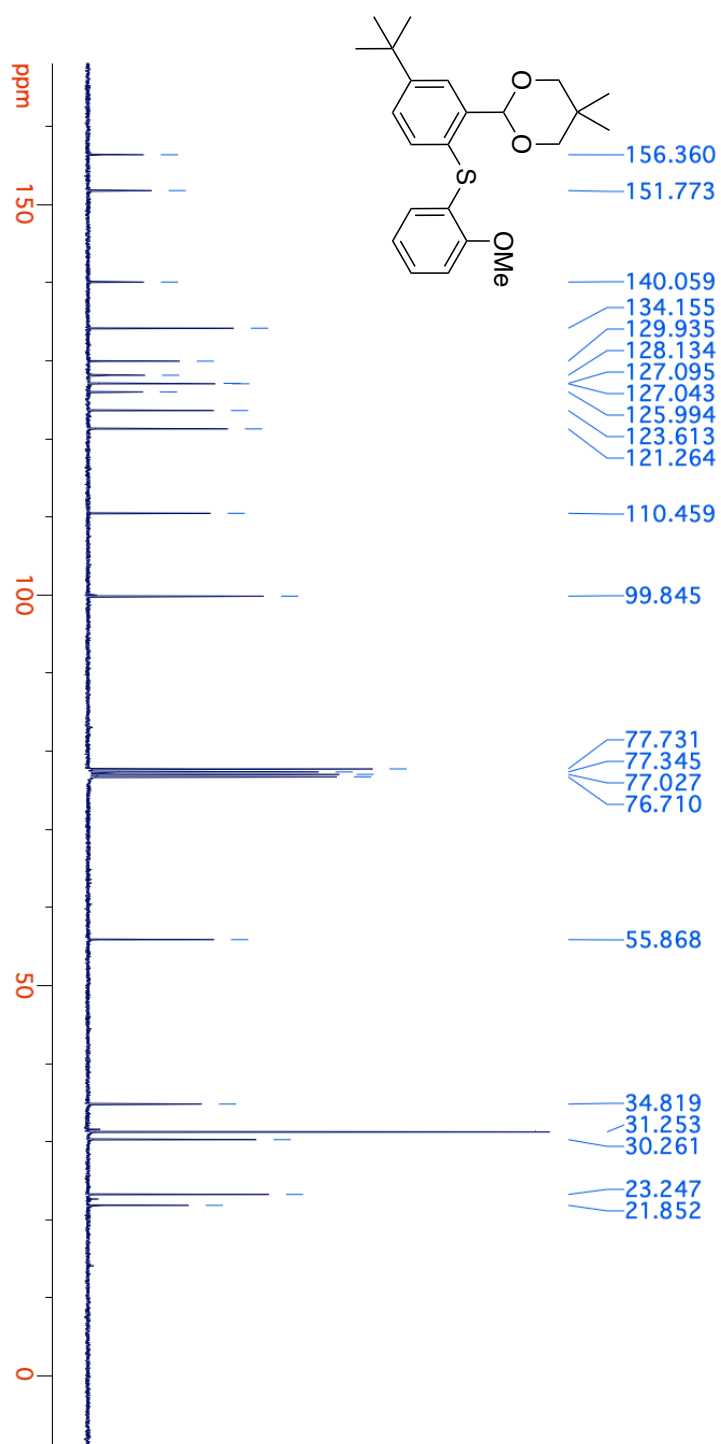
DEPT 135



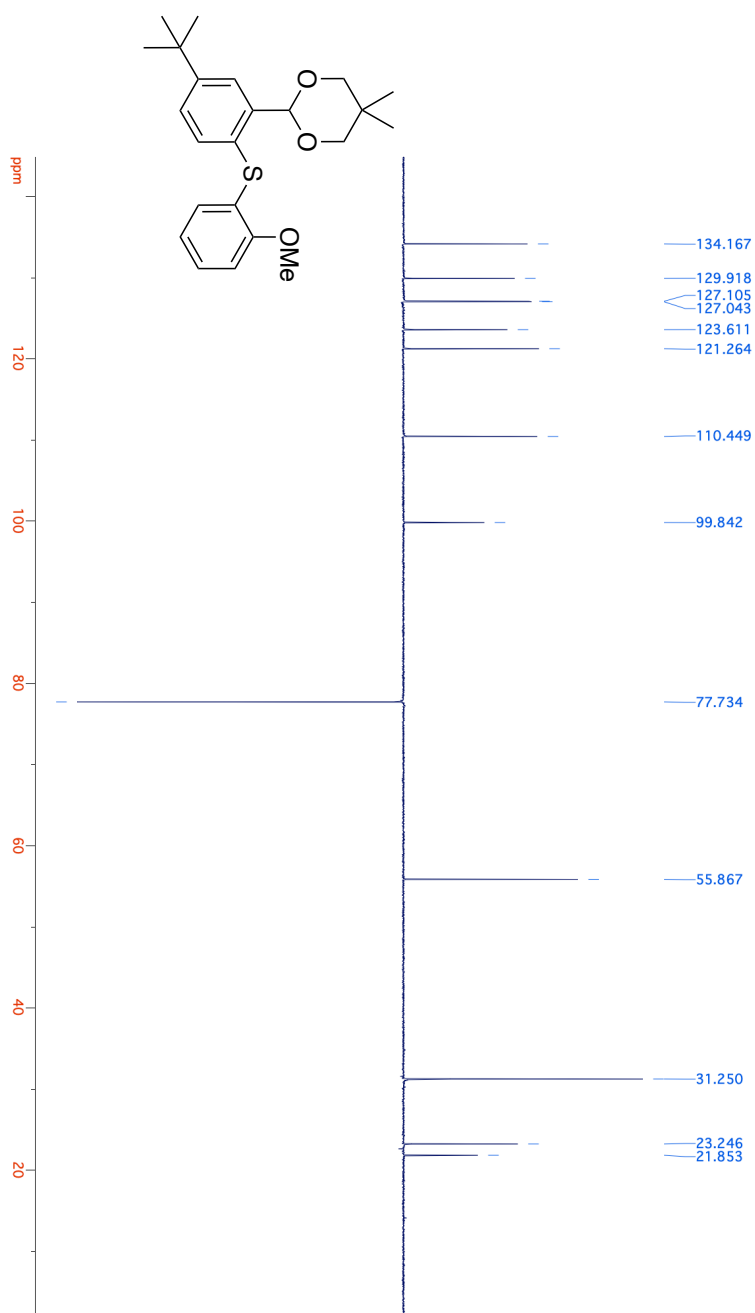
¹H NMR



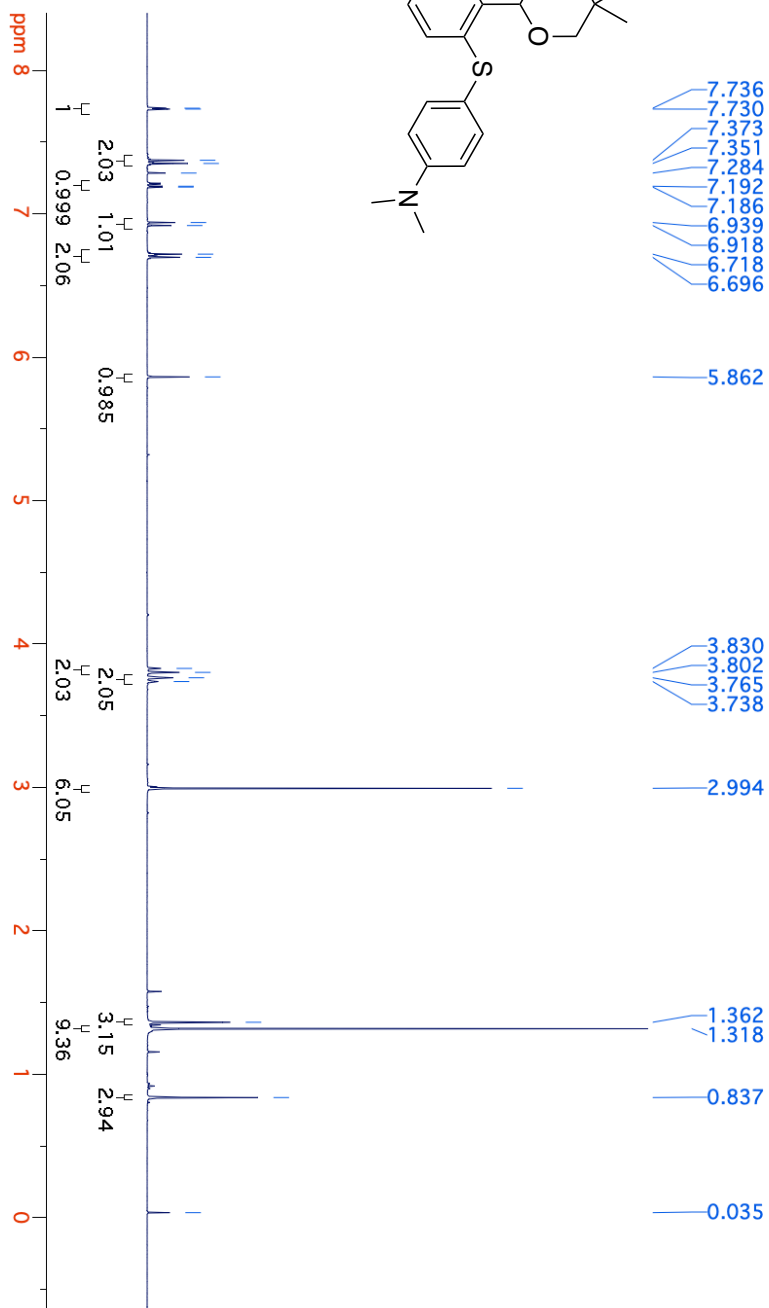
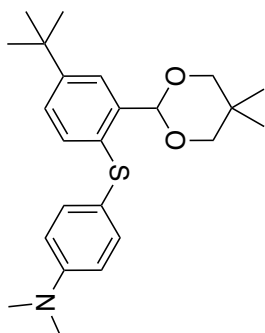
¹³C NMR



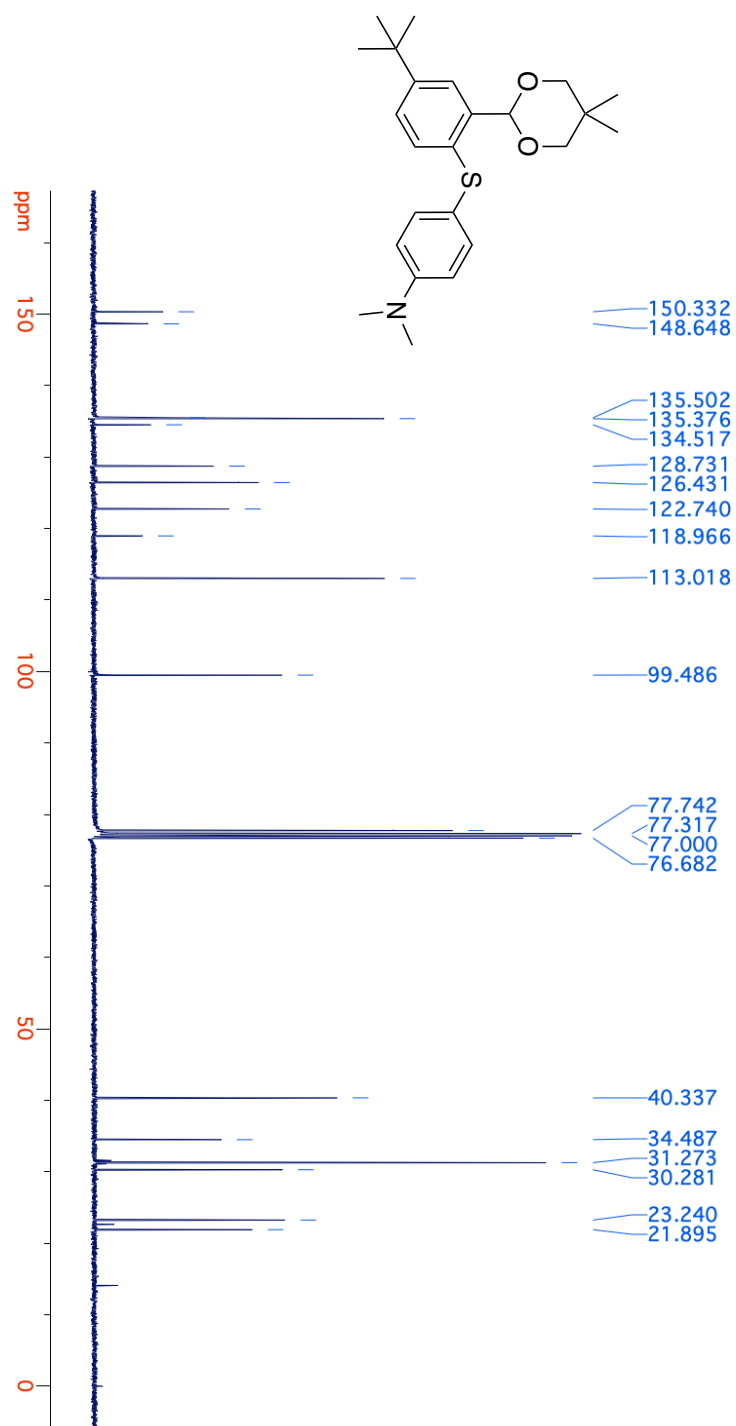
DEPT 135



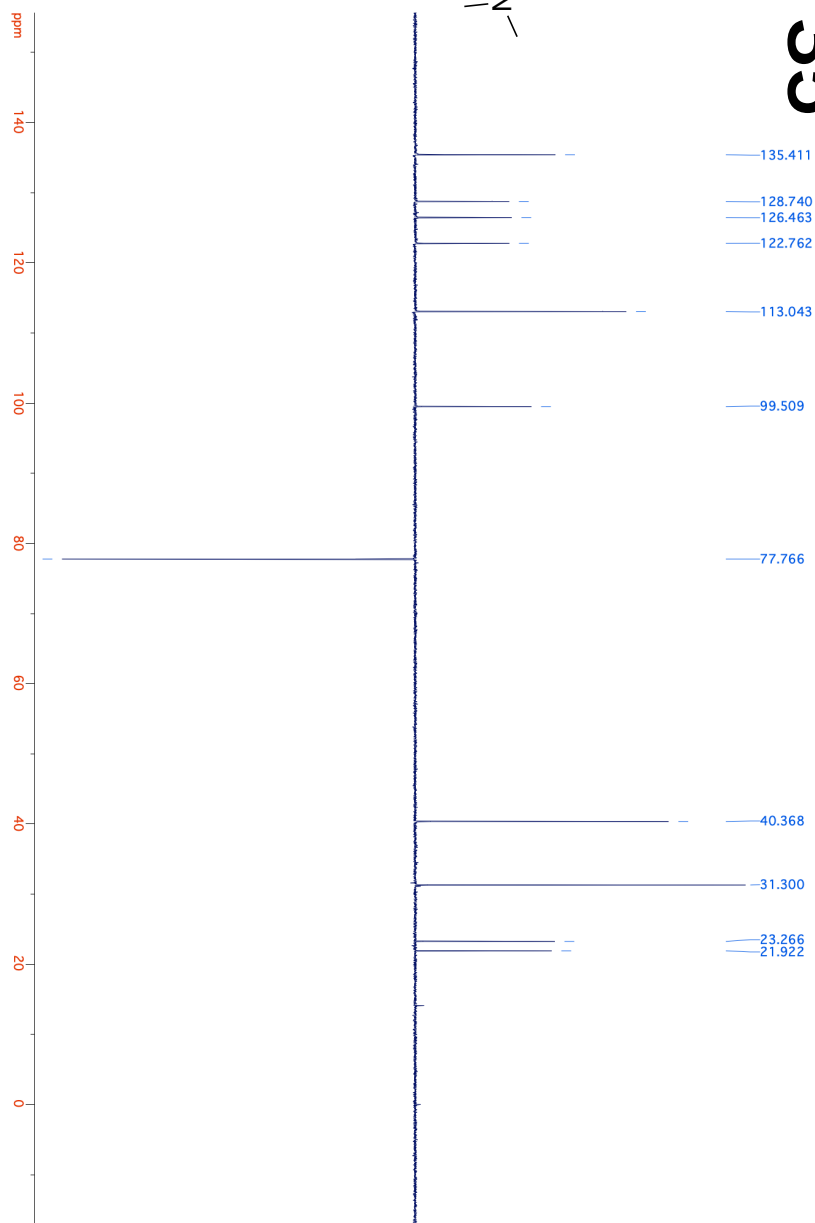
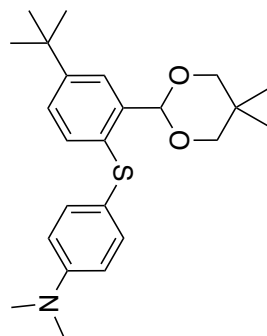
¹H NMR



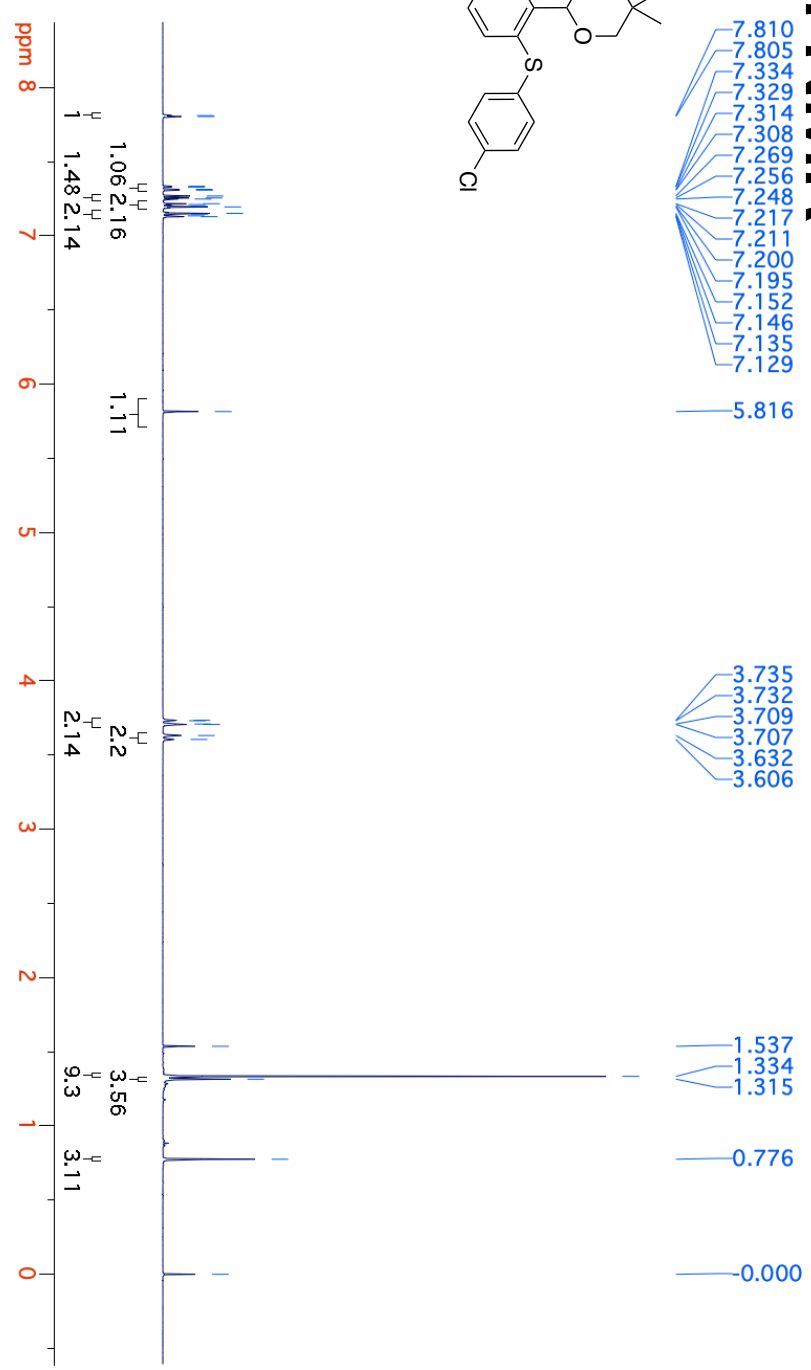
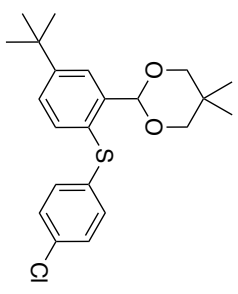
¹³C NMR



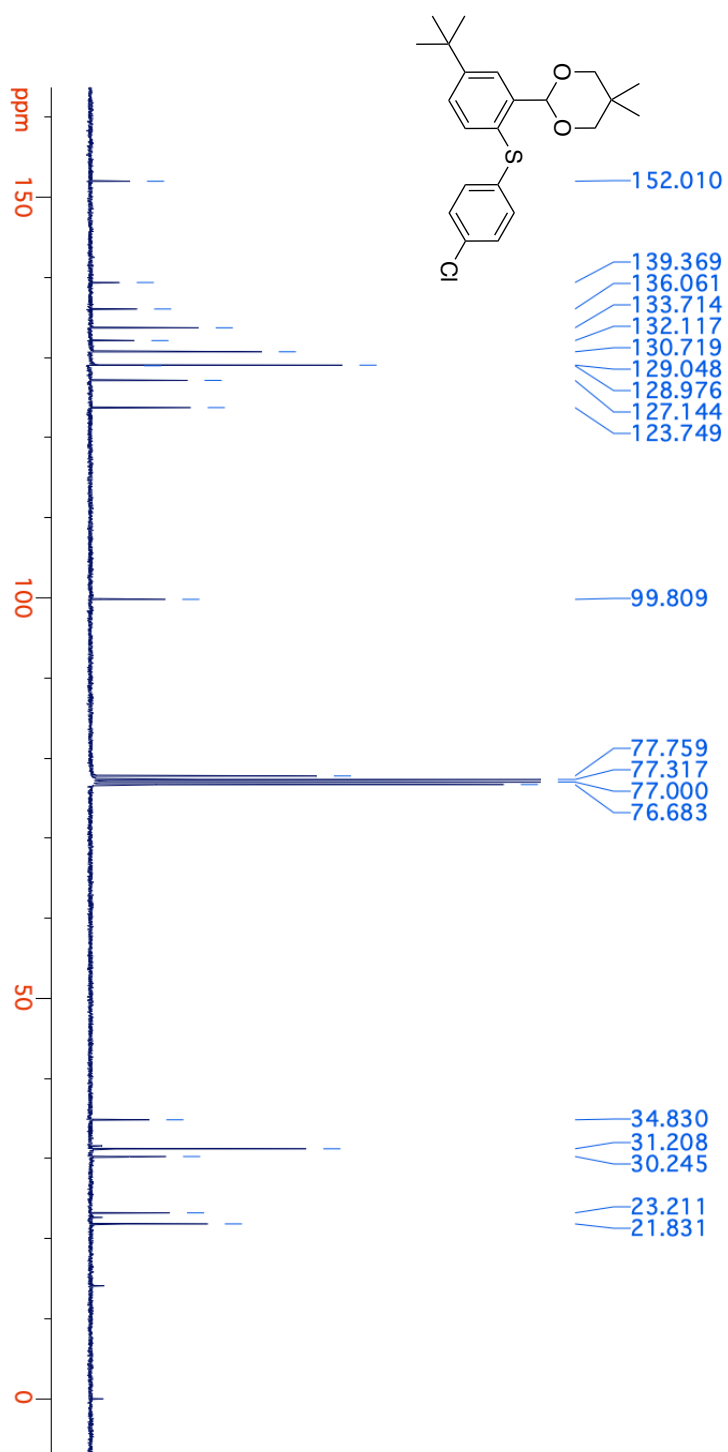
DEPT 135



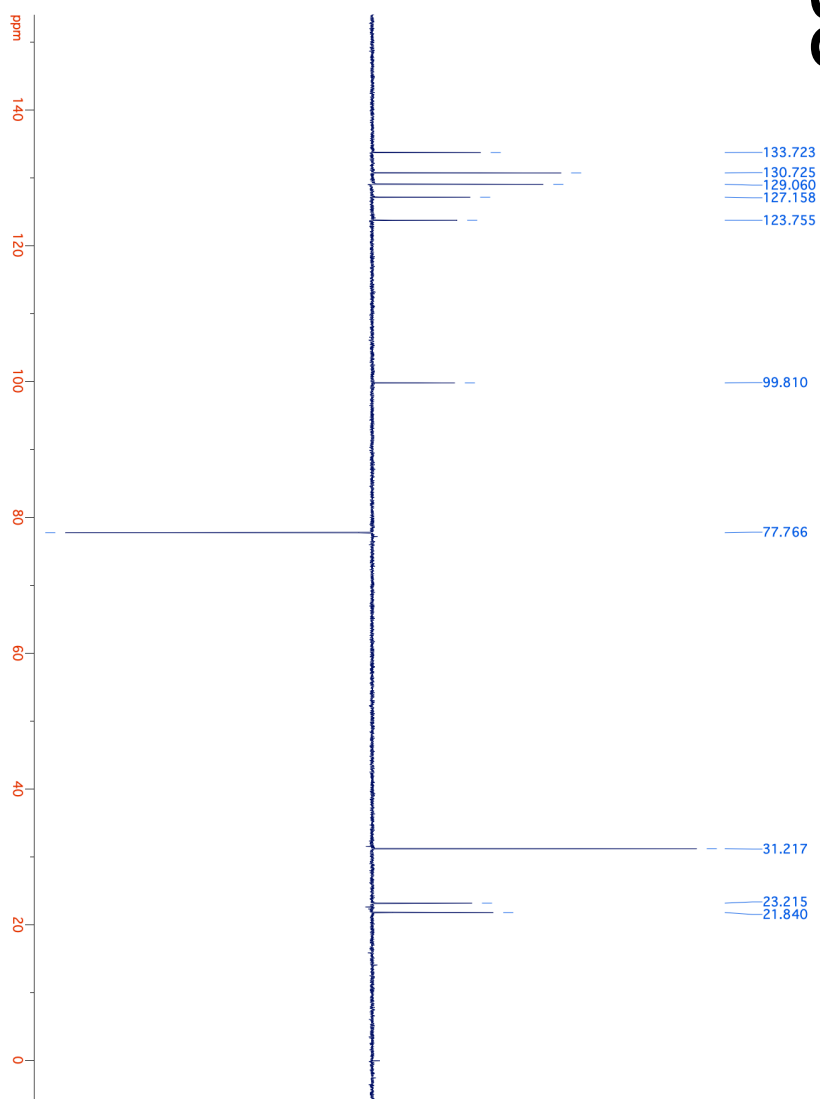
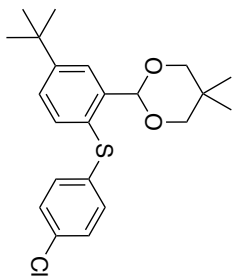
¹H NMR



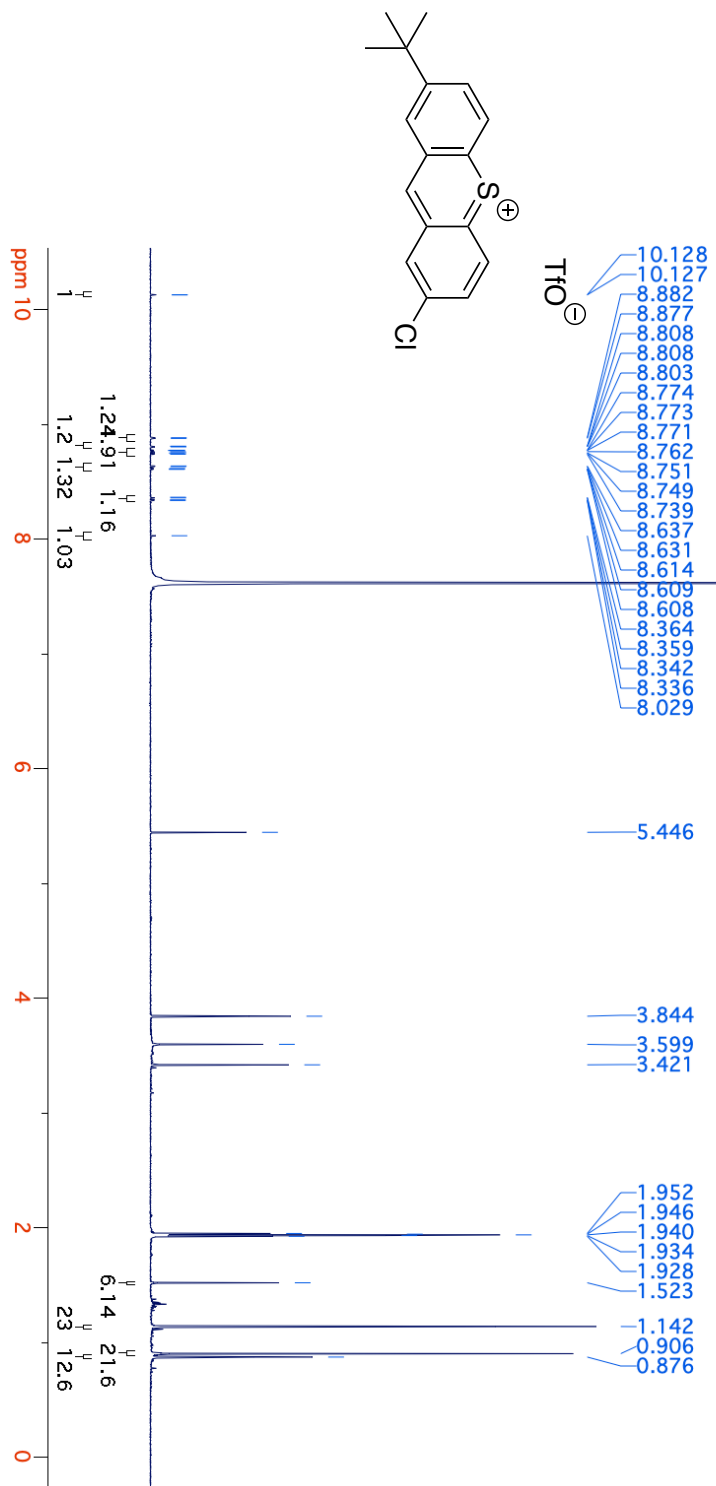
¹³C NMR



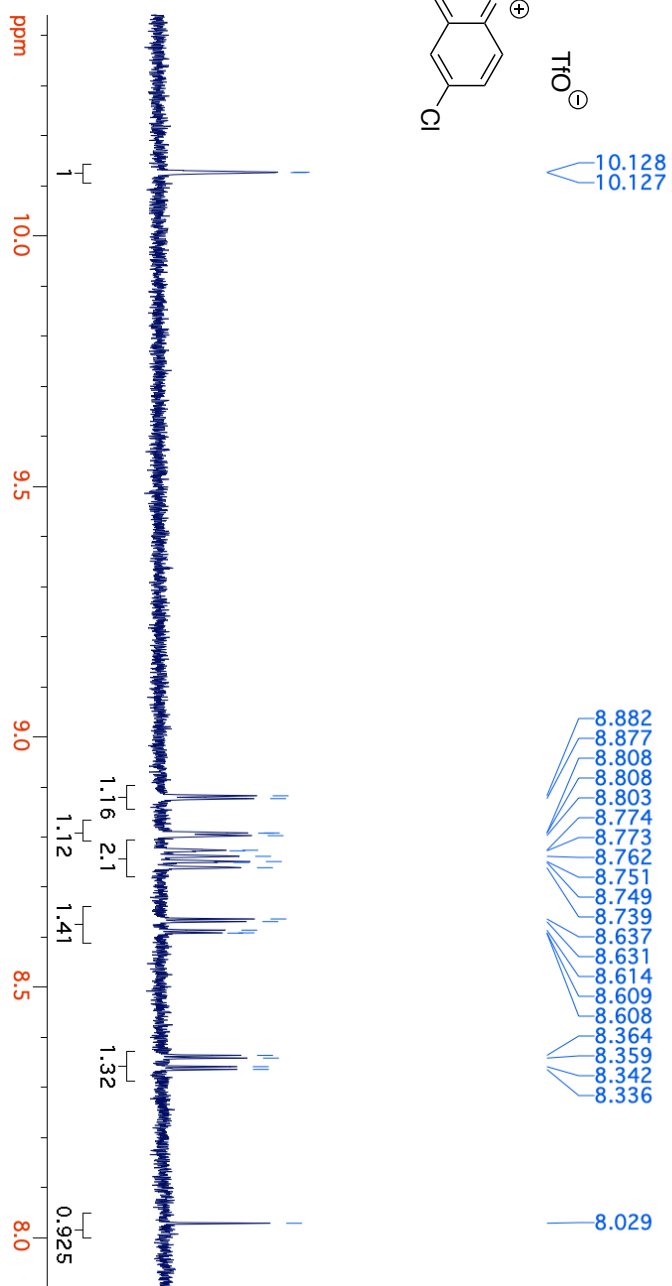
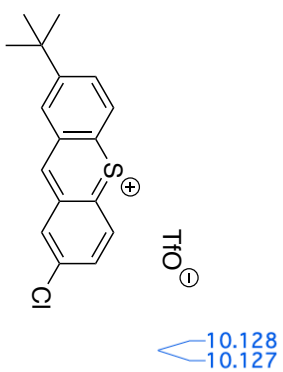
DEPT 135



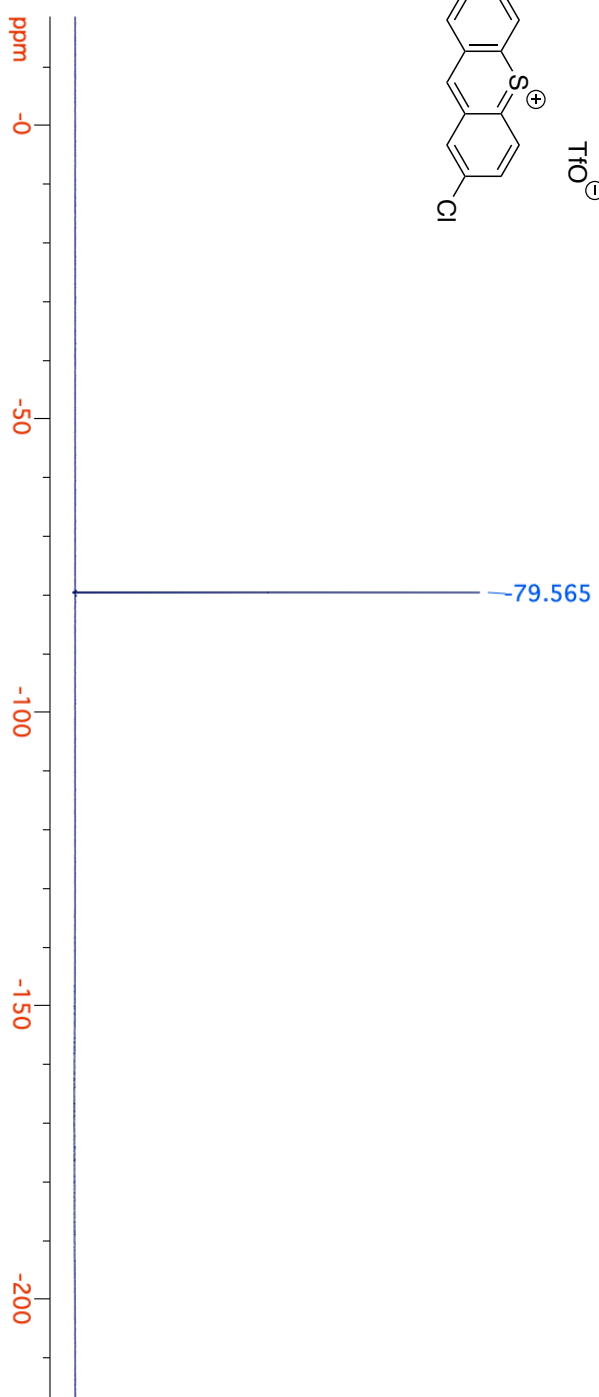
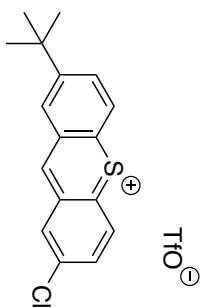
¹H NMR



¹H NMR



¹⁹F NMR



謝辭

青柳忍先生

3年間、温かく見守ってくださりありがとうございました。これからどのような道に進むか分かりませんが、名古屋市立大学で学んだことを生かし、頑張っていきたいと思います。ありがとうございました。

笹森先生

京都から含め7年間、辛いことや、ご心配おかけしたこと、色々なことがありました。先生から学んだ化学者としての情熱や意識を忘れずに、これからの道を切り拓いて行こうと思います。ご指導ご鞭撻ありがとうございました。

長洞先生

福岡大学で実験するようになり、核心的な視点からいろいろなアドバイスをいただき、考えなくてはならないこと、選択して行くことの大切さ、多くのこと、大事なことを学ばせていただきました。福岡大学卒業から長い年月が経ちましたが、こうして博士論文提出まで到達することが出来ました。これからも自分の道を見失わずやっていきます。長い間ありがとうございました。

塩路先生

福岡大学に戻り、懐かしさ、あの頃を思い出さしてくれました。自分のダイスは自分で振ります。優しく見守ってくださり、長い間ありがとうございました。

大熊先生

長い間、温かく見守ってくださりありがとうございました。大熊先生が化学をする最後の年に共に頑張れたことを誇りに思います。時を有効に。修士卒業の時にいただいた言葉です。今でも心にあり、励みになっております。ご健康にはお気をつけて、いつまでも元気でいて下さい。大変お世話になりました。ありがとうございました。

付録

関連発表論文一覧

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THIOXANTHYLIUM SCAFFOLDS

Koki Hirano,^{1,2} Akira Yasuda,¹ Takahiro Sasamori,^{2,†} Kosei Shioji,¹ Kentaro Okuma,¹ and Noriyoshi Nagahora^{*,1}

HETEROCYCLES, Vol. 102, No. 3, 2021, accepted. (doi: 10.3987/COM-20-14372)

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THIOXANTHYLIUM SCAFFOLDS

Koki Hirano,^{1,2} Akira Yasuda,¹ Takahiro Sasamori,^{2,†} Kosei Shioji,¹ Kentaro Okuma,¹ and Noriyoshi Nagahora^{*,1}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, Nanakuma 8-19-1, Jonan-ku, Fukuoka, Fukuoka 814-0180, Japan

²Graduate School of Science, Nagoya City University, Yamanohata 1, Mizuho-cho, Mizuho-ku, Nagoya, Aichi 467-8501, Japan

[†] Current address: Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tennodai 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

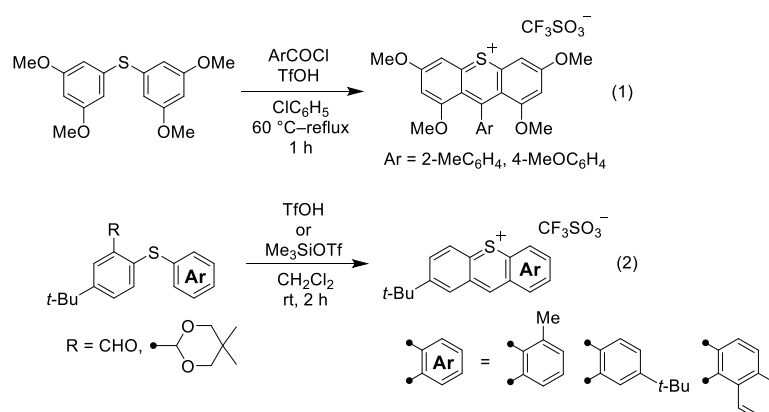
E-mail: nagahora@fukuoka-u.ac.jp

Abstract – A new series of thioxanthylum trifluoromethanesulfonates has been synthesized via a trifluoromethanesulfonic-acid-induced cyclization of thioether precursors. The electronic structure of these thioxanthylum salts were determined by UV–vis absorption spectroscopy, and theoretically investigated by density functional theory calculations.

INTRODUCTION

Thioxanthylum salts represent a new branch of materials that exhibit fascinating structures as well as optoelectronic and physicochemical properties, which may lead to a multitude of potential applications.¹ Moreover, thiopyrylium salts show promising potential as building blocks in nonlinear optical materials and dye-sensitized solar cells.² Thus, the development of efficient synthetic methods for the thioxanthylum framework and understanding the electronic structures are challenging issues of particular importance in contemporary organic chemistry. Recently, Hoshino and Honda have demonstrated the synthesis of a series of methoxy-substituted thioxanthylum salts by diarylthioethers with acyl chlorides in the presence of a Brønsted acid (equation 1, Scheme 1).³ In 2020, we have reported the novel synthetic methods for the

formation of thioxanthylium scaffolds promoted by a Brønsted acid (equation 2, Scheme 1).⁴ Although these synthetic methods for thioxanthylium compounds have been extensively investigated, fundamental research into their photophysical properties has been limited. Herein, we describe the experimental and theoretical examination of electronic structures of their thioxanthylium scaffolds.

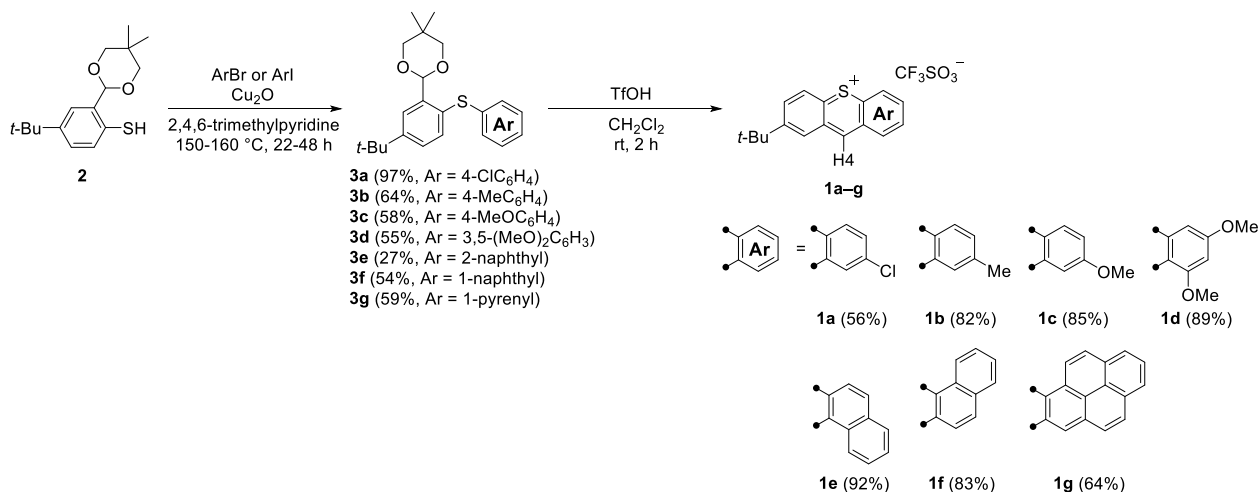


Scheme 1. Recently reported synthetic methods for the formation of thioxanthylium scaffolds.

RESULTS AND DISCUSSION

SYNTHESIS OF THIOXANTHYLIUM TRIFLUOROMETHANESULFONATES **1a–1g**

Scheme 2 shows the synthetic procedure that we carried out to synthesize a new series of thioxanthylium trifluoromethanesulfonates (**1a–1g**). This methodology involves a Brønsted-acid-induced intramolecular cyclization of thioethers that bear a formyl group, which has been previously developed by us.⁴ The treatment of benzenethiol **2** with 4-iodochlorobenzene in the presence of copper(I) oxide afforded thioether **3a** in moderate yield. Thioethers **3b–3g**, which serve as precursors for the desired thioxanthylium salts, were prepared via the similar coupling reaction in good yield. The intramolecular cyclization of **3a–3g** with trifluoromethanesulfonic acid at room temperature proceeded to form thioxanthylium trifluoromethanesulfonates **1a–1g**. The resulting suspension was added dropwise to cold ether, which allowed the isolation of analytically pure crystals of **1a–1g** in moderate yield by centrifugation. The molecular structures of **1a–1g** were determined by spectroscopic methods and elemental analysis.



Scheme 2. Synthesis of thioxanthylum trifluoromethanesulfonates **1a–1g**

NMR SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF THIOXANTHYLIUM TRIFLUOROMETHANESULFONATES **1a–1g**

The molecular structures of **1a–1g** in CD₃CN were investigated by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The ¹H NMR spectra of **1a–1g** showed deshielded resonances for all aromatic protons, which suggest the presence of a significant diatropic ring current in the π-scaffold of **1a–1g**. The resonances for **1a–1g** shifted to lowest field can be assigned to the H4 protons (Scheme 1) at 10.15 (**1a**), 10.08 (**1b**), 9.98 (**1c**), 9.92 (**1d**), 10.87 (**1e**), 10.02 (**1f**), and 9.56 (**1g**) ppm. The results can be regarded as a combination of deshielding effects by the ring current and the electron-deficient nature of the thiopyrylium cation subunit. In the ¹³C NMR spectra, all signals for the six-membered thiopyrylium ring were observed in a range of 129–182 ppm, which is comparable to the ¹³C NMR data of previously reported thiopyrylium salts.^{3,4} Moreover, the observed ¹³C NMR chemical shifts are different from those of carbocations such as Ph₂HC⁺ (δ = 201) and Ph₃C⁺ (δ = 212),⁵ suggesting that **1a–1g** do not exhibit the characteristics of a localized carbocation (**B** in Figure 1), but major resonance contributions from a thioxanthylum cation in solution (**A** in Figure 1).

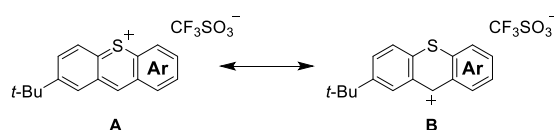


Figure 1. Plausible Resonance Structures **A** and **B** of Thioxanthylum Salts

ELECTRONIC STRUCTURES OF THIOXANTHYLIUM TRIFLUOROMETHANESULFONATES **1a–1g**

UV–vis absorption spectra of **1a–1g** were measured in CH₂Cl₂ to examine their electronic structures (Figure 2). The photophysical parameters of the UV–vis absorption spectra are summarized in Table 1. The red-edge absorption bands were observed at 499 (**1a**), 530 (**1b**), 535 (**1c**), 543 (**1d**), 516 (**1e**), 521 (**1f**), 686 (**1g**) nm, which can be assigned to the π – π^* electron transitions of the thioxanthylum chromophore in **1a–1g**. Chloro-substituted **1a** exhibits the most blue-shifted absorption among them. Introduction of methyl/methoxy groups to the thioxanthylum unit in **1b/1c** and **1d** cause a bathochromic shift of the absorption relative to the absorption of **1a**, which indicates perturbation of the electronic structure of the thioxanthylum framework. Naphthalene-fused thioxanthylum salts **1e** and **1f** show similar wavelengths of the red-edge absorption bonds. In the case of **1g**, a broad absorption was observed around 686 nm, which is the lowest energy transition. An expansion of the π -electron system with the pyrene subunit has a profound effect on the electronic structure. Thus, we confirmed that **1a–1g** contain a thioxanthylum chromophore with tunable electronic properties by introducing an electron-donating substituent and/or by expansion of the π -electron system.

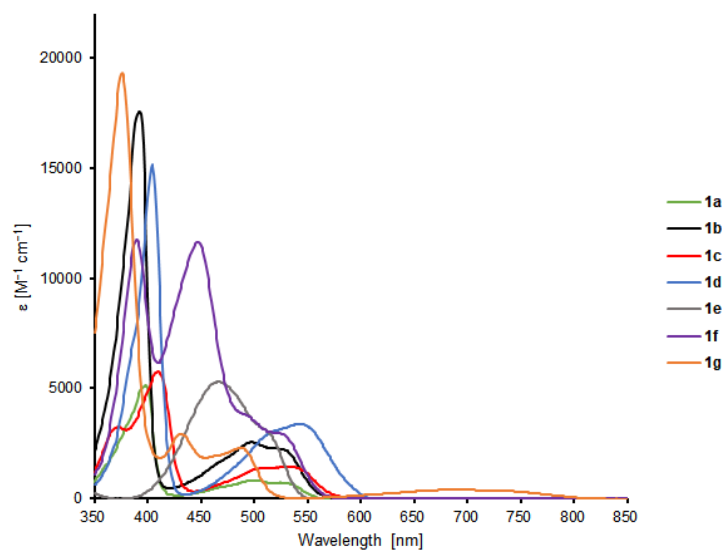


Figure 2. UV-vis absorption spectra of **1a–1g** in dichloromethane solution (concentration: $1.20\text{--}6.15 \times 10^{-5}$ mol/L) at room temperature

Table 1. Photophysical Data of Thioxanthylum Trifluoromethanesulfonates **1a–1g**

Compound	Absorption	
	λ_{max} [nm]	ε [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
1a	499	1020
1b	498, 530(sh)	2560, 2180
1c	535	1400
1d	543	3380
1e	466, 516(sh)	5300, 2870
1f	521	2990
1g	686	1300

THEORETICAL INVESTIGATIONS INTO THIOXANTHYLIUM CATIONS **1a'**–**1g'**

In order to obtain insight into the electronic structures of **1a**–**1g**, theoretical investigations were carried out on model thioxanthylum cations (**1a'**–**1g'**), where the counter anions were omitted. These molecules were optimized using density functional theory (DFT) methods implemented using the Gaussian 16 program.⁶ Figure 3 shows the frontier molecular orbitals and their associated energy levels for **1a'**–**1g'**. The theoretically derived highest occupied molecular orbitals (HOMOs) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) for **1a'**–**1f'** are delocalized exclusively over the π - and π^* -orbitals of the entire molecular framework, respectively. Meanwhile, the HOMO and LUMO of **1g'** are somewhat localized over the pyrene and the thiopyrylium subunits, respectively. Regarding their energy levels, the introduction of methoxy groups into the thioxanthylum framework elevates both the HOMOs and LUMOs. Upon incorporation of the pyrene subunit in the thioxanthylum cation, the HOMO is dramatically destabilized. Moreover, the assignment of the UV–vis absorption spectra was based on the results of time-dependent (TD) DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d) level of theory (Table 2). The experimentally observed red-edge absorption bands of **1a**–**1g** were assigned to the HOMO–LUMO transitions, which are symmetry-allowed π – π^* transitions. In the case of **1g'**, the HOMO–LUMO transitions exhibit a lower oscillator strength and intramolecular charge-transfer character, which is in good agreement with the experimentally observed results for **1g**. It can therefore be concluded that the electronic structures of these new thioxanthylum salts and the characteristic bathochromic shift of the absorption of the π -extended **1g** arise from intramolecular charge-transfer transitions.

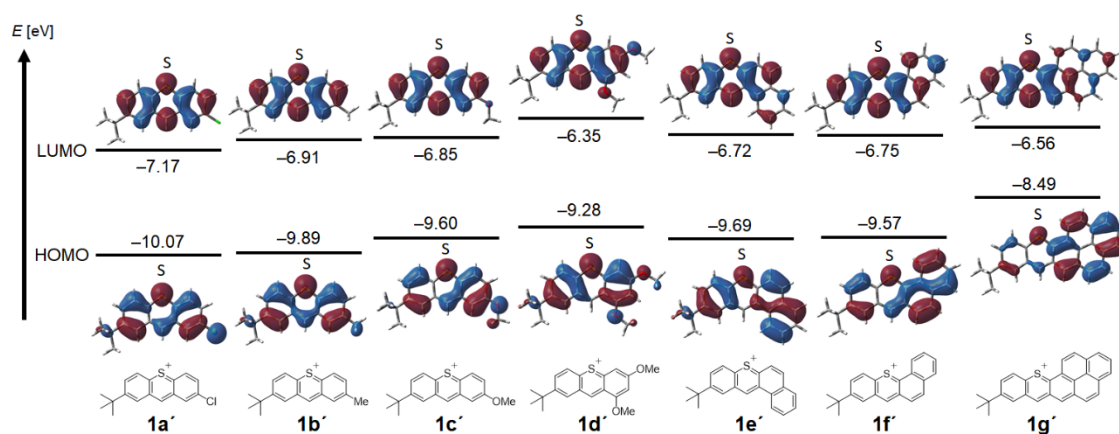


Figure 3. HOMOs and LUMOs (isovalue: 0.02) of thioxanthylum cations **1a'**–**1g'** calculated at the B3LYP/6-31G(d) level of theory

Table 2. Summary of the results obtained from the TD-DFT calculations on **1a'**–**1g'**^a

Molecule	E [eV] ^b	λ [nm] ^c	f^d	Transition
1a'	2.850	486.5	0.0479	HOMO → LUMO
1b'	2.533	489.5	0.0488	HOMO → LUMO
1c'	2.373	522.6	0.0552	HOMO → LUMO
1d'	2.481	499.8	0.1535	HOMO → LUMO
1e'	2.579	456.8	0.2177	HOMO → LUMO
1f'	2.393	518.2	0.0577	HOMO → LUMO
1g'	1.619	765.6	0.0233	HOMO → LUMO

^aCalculations were carried out at the TD-PCM(CH₂Cl₂)-B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d) level of theory.

^bExcitation energy.

^cExcitation wavelength.

^dOscillator strength.

CONCLUSIONS

Herein, we have described a new synthetic method for the transformation of thioether precursors into thioxanthylum salts via a Brønsted-acid-induced intramolecular cyclization. The electronic structures of the resulting thioxanthylum salts were examined by UV-vis absorption spectroscopy and theoretical investigations. The results of this survey can be expected to provide insight into the electronic character of cationic sulfur-heterocycles such as thiopyrylium compounds. The methodology described here can be used to extend the structural diversity and the availability of sulfur-containing building blocks with a thiopyrylium moiety.

EXPERIMENTAL

GENERAL.

All solvents were purified by standard methods. Preparative thin-layer chromatography (PTLC) was performed on Merck silica gel 60 PF254. Column chromatography was performed on silica gel 60N (Kanto Chemical) under an ambient atmosphere. ^1H (400 MHz) and ^{13}C NMR (101 Hz) spectra were recorded in CDCl_3 on a Bruker Avance spectrometer using the residual resonances of CHCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.26$) and CDCl_3 ($\delta_{\text{C}} = 77.0$) as well as of CD_3CN ($\delta_{\text{H}} = 1.94$; $\delta_{\text{C}} = 1.32$) as the internal standards to reference the ^1H and ^{13}C NMR spectra. ^{19}F NMR spectra (376 MHz) were recorded on a Bruker Avance spectrometer using CFCl_3 ($\delta_{\text{F}} = 0.00$) as an external standard. The assignment of the signals was typically accomplished on the basis of 1D (homodecoupling and DEPT) and 2D (COSY, HMQC, and HMBC) NMR techniques. Unless otherwise stated, all ^{13}C and ^{19}F NMR experiments were performed using broad-band ^1H decoupling. EI and ESI-TOF mass spectral data were obtained on a JEOL JMS-GCmateII and a JEOL JMS-T100CS spectrometer, respectively. Absorption spectra were recorded on a JASCO V-550 UV/Vis spectrometer. Elemental analyses were carried out on a JM11 CHN analyzer by J-Science Lab. All melting points were determined on a Yanaco micro-melting point apparatus or a Mettler Toledo MP90 melting point system, and are uncorrected.

MATERIALS.

All materials were purchased from common commercial chemical suppliers and used without further purification unless stated otherwise. All reactions were carried out under an inert atmosphere of argon or nitrogen. 4-*tert*-Butyl-2-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)benzenethiol (**2**) was prepared according to the reported procedure.⁴

SYNTHESIS OF 2-[(5-*tert*-BUTYL)-2-(4-CHLOROPHENYLTHIO)PHENYL]-5,5-DIMETHYL-1,3-DIOXANE **3a**.

Benzenethiol **2** (1.445 g, 5.15 mmol), 1-chloro-4-iodobenzene (1.490 g, 6.25 mmol), and copper(I) oxide (1.570 g, 11.0 mmol) were dissolved in 2,4,6-trimethylpyridine (15 mL). After being stirred at 150 °C for 24 h using an oil bath, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After the solvent was removed under reduced pressure, purification of the crude product by column chromatography on silica gel (eluent: dichloromethane/hexane = 1/2, v/v) afforded 2-[(5-*tert*-butyl)-2-(4-chlorophenylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane **3a** (1.947 g, 4.98 mmol, 97%) as pale yellow oil. **3a**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.81 (d, J = 2.4 Hz, 1H, ArH), 7.32 (dd, J = 2.4, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.26 (d, J = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.21 (d, J = 8.8 Hz, 2H, ArH), 7.14 (d, J = 8.8 Hz, 2H, ArH), 5.82 (s, 1H, CH), 3.72 (d, J = 10.4 Hz, 2H, CH₂), 3.62 (d, J = 10.4 Hz, 2H, CH₂), 1.33 (s, 9H, CH₃), 1.32 (s, 3H, CH₃), 0.77 (s, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 152.0 (C), 139.4 (C), 136.1 (C), 133.7 (CH), 132.1 (C), 130.7 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (C), 127.1 (CH), 123.8 (CH), 99.8 (CH), 77.8 (CH₂), 34.8 (C), 31.2 (CH₃), 30.2 (C), 23.2 (CH₃), 21.8 (CH₃); MS (EI, positive mode): m/z 390 ([M]⁺); Anal. Calcd for C₂₂H₂₇ClO₂S: C, 67.59; H, 6.96%; found: C, 67.64; H, 6.86%.

REACTION OF **3a** WITH TfOH.

Trifluoromethanesulfonic acid (0.278 g, 1.85 mmol) was added to a solution of compound **3a** (0.325 g, 0.831 mmol) in dichloromethane (7 mL) at room temperature. After the solution was stirred at room temperature for 2 h, the reaction mixture was added dropwise to cold Et₂O (30 mL). Purification of the resulting suspension using a centrifugal separator afforded 2-*tert*-butyl-7-chlorothioxanthylum trifluoromethanesulfonate **1a** (0.261 g, 0.598 mmol, 72%) as red waxy solids. ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 10.15 (s, 1H, ArH), 8.88 (d, J = 2.0 Hz, 1H, ArH), 8.81 (d, J = 2.0 Hz, 1H, ArH), 8.76 (d, J = 9.2 Hz, 1H, ArH), 8.75 (d, J = 9.2 Hz, 1H, ArH), 8.62 (dd, J = 2.0, 9.2 Hz, 1H, ArH), 8.34 (dd, J = 2.0, 9.2 Hz, 1H, ArH), 1.52 (s, 9H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN) δ 160.3 (CH), 156.7 (C), 148.7 (C), 147.7 (C), 140.0 (CH), 139.1 (CH), 137.8 (C), 135.7 (CH), 133.2 (CH), 132.2 (C), 131.9 (C), 130.2 (CH), 128.5 (CH), 121.4 (q, J_{CF} = 320 Hz, CF₃), 36.6 (C), 30.8 (CH₃); ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃CN) δ -79.4 (s); MS (ESI-TOF, positive mode): m/z 287 ([M-OTf]⁺); HRMS (ESI-TOF, positive mode): m/z found 287.0655 ([M-TfO]⁺), calcd for C₁₇H₁₆³⁵ClS: 287.0661.

SYNTHESIS OF 2-[(5-*tert*-BUTYL)-2-(4-METHYLPHENYLTHIO)PHENYL]-5,5-DIMETHYL-1,3-DIOXANE **3b**.

Benzenethiol **2** (1.517 g, 5.41 mmol), 1-iodo-4-methylbenzene (0.840 g, 4.91 mmol), and copper(I) oxide (1.164 g, 8.13 mmol) were dissolved in 2,4,6-trimethylpyridine (30 mL). After being stirred at 160 °C for 22 h using an oil bath, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After the solvent was removed under reduced pressure, purification of the crude product by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/dichloromethane = 1/1, v/v) afforded 2-[(5-*tert*-butyl)-2-(4-methylphenylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane **3b** (1.288 g, 3.48 mmol, 64%) as colorless oil. **3b**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.77 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, ArH), 7.25 (dd, *J* = 2.4, 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.15 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, ArH), 5.84 (s, 1H, CH), 3.74 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H, CH₂), 3.66 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H, CH₂), 2.31 (s, 3H, CH₃), 1.32 (s, 3H, CH₃), 1.32 (s, 9H, CH₃), 0.78 (s, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 150.7 (C), 138.2 (C), 136.7 (C), 132.9 (C), 132.2 (CH), 131.00 (CH), 130.96 (C), 129.8 (CH), 126.8 (CH), 123.3 (CH), 99.8 (CH), 77.7 (CH₂), 34.7 (C), 31.2 (CH₃), 30.2 (C), 23.2 (CH₃), 21.8 (CH₃), 21.0 (CH₃); MS (EI, positive mode): *m/z* 370 ([M]⁺); Anal. Calcd for C₂₃H₃₀O₂S: C, 74.55; H, 8.16%; found: C, 74.21; H, 7.99%.

REACTION OF **3b** WITH TfOH.

Trifluoromethanesulfonic acid (0.157 g, 1.05 mmol) was added to a solution of compound **3b** (0.185 g, 0.500 mmol) in dichloromethane (8 mL) at room temperature. After the solution was stirred at room temperature for 2 h, the reaction mixture was added dropwise to cold Et₂O (30 mL). Purification of the resulting suspension using a centrifugal separator afforded 2-*tert*-butyl-7-methylthioxanthylum trifluoromethanesulfonate **1b** (0.171 g, 0.410 mmol, 82%) as red solids. **1b**: mp 162–164 °C; ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 10.08 (s, 1H, ArH), 8.77 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 8.70 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, ArH), 8.66 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, ArH), 8.62–8.61 (m, 1H, ArH), 8.55 (dd, *J* = 2.0, 9.0 Hz, 1H, ArH), 8.27 (dd, *J* = 2.0, 8.8 Hz, 1H, ArH), 2.75 (s, 3H, CH₃), 1.52 (s, 9H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN) δ 160.4 (CH), 155.9 (C), 147.6 (C), 147.4 (C), 143.6 (C), 141.7 (CH), 138.9 (CH), 136.3 (CH), 132.9 (CH), 131.61 (C), 131.59 (C), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 122.1 (quart, *J*_{CF} = 322 Hz, CF₃), 36.5 (C), 30.9 (CH₃), 21.7 (CH₃); ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃CN) δ –79.5 (s); MS (ESI-TOF, positive mode): *m/z* 267 ([M–OTf]⁺); Anal. Calcd for C₁₉H₁₉F₃O₃S₂: C, 54.80; H, 4.60%; found: C, 54.59; H, 4.53%.

SYNTHESIS OF 2-[(5-*tert*-BUTYL)-2-(4-METHOXYPHENYLTHIO)PHENYL]-5,5-DIMETHYL-1,3-DIOXANE **3c**.

Benzenethiol **2** (1.301 g, 4.64 mmol), 1-bromo-4-methoxybenzene (0.955 g, 5.58 mmol), and copper(I) oxide (1.294 g, 9.04 mmol) were dissolved in 2,4,6-trimethylpyridine (20 mL). After being stirred at 150 °C for 24 h using an oil bath, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After the

solvent was removed under reduced pressure, purification of the crude product by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/dichloromethane = 3/1, v/v) afforded 2-[(5-*tert*-butyl)-2-(4-methoxyphenylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane **3c** (1.006 g, 2.60 mmol, 58%) as colorless crystals. **3c**: mp 138.0–138.7 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, ArH), 7.32 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH), 7.22 (dd, *J* = 2.4, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 6.85 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH), 5.83 (s, 1H, CH), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.76 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H, CH₂), 3.68 (d, *J* = 10.8 Hz, 2H, CH₂), 1.33 (s, 3H, CH₃), 1.30 (s, 9H, CH₃), 0.80 (s, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 159.3 (C), 149.9 (C), 136.9 (C), 134.1 (C), 132.6 (C), 130.5 (CH), 126.7 (CH), 126.0 (C), 123.1 (CH), 114.8 (CH), 99.6 (CH), 77.7 (CH₂), 55.3 (CH₃), 34.6 (C), 31.2 (CH₃), 30.3 (C), 23.2 (CH₃), 21.9 (CH₃); MS (EI, positive mode): *m/z* 386 ([M]⁺); Anal. Calcd for C₂₃H₃₀O₃S: C, 71.47; H, 7.82%; found: C, 71.55; H, 7.98%.

REACTION OF **3c** WITH TfOH.

Trifluoromethanesulfonic acid (0.157 g, 1.05 mmol) was added to a solution of compound **3c** (0.193 g, 0.500 mmol) in dichloromethane (10 mL) at room temperature. After the solution was stirred at room temperature for 2 h, the reaction mixture was added dropwise to cold Et₂O (40 mL). Purification of the resulting suspension using a centrifugal separator afforded 2-*tert*-butyl-7-methoxythioxanthylum trifluoromethanesulfonate **1c** (0.184 g, 0.425 mmol, 85%) as red waxy solids. **1c**: ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 9.98 (s, 1H, ArH), 8.69 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 8.66 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, ArH), 8.64 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, ArH), 8.49 (dd, *J* = 2.0, 9.0 Hz, 1H, ArH), 8.11 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H, ArH), 8.02 (dd, *J* = 2.7, 9.2 Hz, 1H, ArH), 4.10 (s, 3H, OCH₃), 1.51 (s, 9H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN) δ 162.1 (C), 158.2 (CH), 155.9 (C), 146.7 (C), 144.2 (C), 138.1 (CH), 133.7 (C), 132.5 (CH), 132.1 (CH), 131.7 (C), 129.7 (CH), 128.1 (CH), 121.5 (quart, ¹*J*_{CF} = 319 Hz, CF₃), 114.0 (CH), 57.5 (CH), 36.5 (C), 30.8 (CH); ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃CN) δ –79.4 (s); MS (ESI-TOF, positive mode): *m/z* 283 ([M–OTf]⁺); Anal. Calcd for C₁₉H₁₉F₃O₄S₂: C, 52.77; H, 4.43%; found: C, 52.99; H, 4.67%.

SYNTHESIS OF 2-[(5-*tert*-BUTYL)-2-(3,5-DIMETHOXYPHENYLTHIO)PHENYL]-5,5-DIMETHYL-1,3-DIOXANE **3d**.

Benzenethiol **2** (0.648 g, 2.31 mmol), 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene (0.609 g, 2.81 mmol), and copper(I) oxide (0.678 g, 4.74 mmol) were dissolved in 2,4,6-trimethylpyridine (10 mL). After being stirred at 150 °C for 48 h using an oil bath, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After the solvent was removed under reduced pressure, purification of the crude product by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/dichloromethane = 1/1, v/v) afforded 2-[(5-*tert*-butyl)-2-(3,5-dimethoxyphenylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane **3d** (0.526 g, 1.26 mmol, 55%) as colorless oil. **3d**:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.79 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.32–7.27 (m, 2H, ArH), 6.41 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, ArH), 6.28 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 5.81 (s, 1H, ArH), 3.74 (d, $J = 11.2$ Hz, 2H, CH_2), 3.71 (s, 6H, OCH_3), 1.33 (s, 9H, CH_3), 1.32 (s, 3H, CH_3), 0.78 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 161.0 ($\text{C} \times 2$), 151.5 (C), 139.1 (C), 133.4 (CH), 129.2 (C), 126.9 (CH), 123.6 (CH), 107.6 (CH), 99.8 (CH), 99.0 (CH), 77.8 (CH_2), 55.4 (OCH_3), 34.8 (C), 31.2 (CH_3), 30.3 (C), 23.3 (CH_3), 21.9 (CH_3); MS (EI, positive mode): m/z 416 ($[\text{M}]^+$); Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}$: C, 69.20; H, 7.74%; found: C, 68.98; H, 7.50%.

REACTION OF **3d** WITH TfOH.

Trifluoromethanesulfonic acid (0.106 g, 0.706 mmol) was added to a solution of compound **3d** (0.116 g, 0.278 mmol) in dichloromethane (7 mL) at room temperature. After the solution was stirred at room temperature for 2 h, the reaction mixture was added dropwise to cold Et_2O (30 mL). Purification of the resulting suspension using a centrifugal separator afforded 2-*tert*-butyl-7-methoxythioxanthylum trifluoromethanesulfonate **1d** (0.116 g, 0.250 mmol, 89%) as red solids. **1d**: mp 246 °C (decomp.); ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 9.92 (s, 1H, ArH), 8.60 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 8.33 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.33 (dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.65 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 6.94 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 4.21 (s, 3H, OCH_3), 4.19 (s, 3H, OCH_3), 1.47 (s, 9H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 173.0 (C), 165.4 (C), 154.6 (C), 152.8 (CH), 152.7 (C), 141.9 (C), 136.9 (CH), 133.8 (CH), 129.1 (C), 127.2 (CH), 122.2 (q, $J = 321$ Hz, CF_3), 121.0 (C), 103.4 (CH), 101.7 (CH), 59.2 (OCH_3), 58.9 (OCH_3), 36.2 (C), 31.1 (CH_3); ^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ -79.3 (s); MS (ESI-TOF, positive mode): m/z 313 ($[\text{M}-\text{OTf}]^+$); Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{O}_5\text{S}_2$: C, 51.94; H, 4.58%; found: C, 51.99; H, 4.66%.

SYNTHESIS OF 2-[(5-*tert*-BUTYL)-2-(NAPHTHA-2-YLTHIO)PHENYL]-5,5-DIMETHYL-1,3-DIOXANE **3e**.

Benzenethiol **2** (3.001 g, 10.7 mmol), 2-bromonaphthalene (2.668 g, 12.8 mmol), and copper(I) oxide (3.070 g, 21.4 mmol) were dissolved in 2,4,6-trimethylpyridine (20 mL). After being stirred at 145 °C for 24 h using an oil bath, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After the solvent was removed under reduced pressure, purification of the crude product by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/dichloromethane = 4/1, v/v) afforded 2-[(5-*tert*-butyl)-2-(naphth-2-ylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane **3e** (1.154 g, 2.84 mmol, 27%) as pale yellow crystals. **3e**: mp 96.8–98.2 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 7.77–7.73 (m, 2H, ArH), 7.46–7.38 (m, 2H, ArH), 7.33–7.27 (m, 1H, ArH), 7.28 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.24 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, ArH), 5.89 (s, 1H, CH), 3.73 (dd, $J = 10.8$ Hz, 2H, CH_2), 3.64 (dd, $J = 10.8$ Hz, 2H, CH_2), 1.34 (s, 9H, CH_3), 1.32 (s, 3H, CH_3), 0.76

(s, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 151.4 (C), 138.9 (C), 134.4 (C), 133.7 (C), 133.2 (CH), 132.0 (C), 129.8 (C), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 127.9 (CH), 127.7 (CH), 127.3 (CH), 127.0 (CH), 126.4 (CH), 125.8 (CH), 123.5 (CH), 99.8 (CH), 77.7 (CH₂), 34.8 (C), 31.2 (CH₃), 30.2 (C), 23.2 (CH₃), 21.8 (CH₃); MS (EI, positive mode): *m/z* 406 ([M]⁺); Anal. Calcd for C₂₆H₃₀O₂S: C, 76.81; H, 7.44%; found: C, 76.95. H, 7.58%.

REACTION OF **3e** WITH TfOH.

Trifluoromethanesulfonic acid (0.090 g, 0.60 mmol) was added to a solution of compound **3e** (0.142 g, 0.350 mmol) in dichloromethane (5 mL) at room temperature. After the solution was stirred at room temperature for 2 h, the reaction mixture was added dropwise to cold Et₂O (30 mL). Purification of the resulting suspension using a centrifugal separator afforded 10-*tert*-butylbenzo[a]thioxanthen-7-ium trifluoromethanesulfonate **3e** (0.146 g, 0.332 mmol, 92%) as red powder. **3e**: mp 253.1–254.5 °C; ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 10.87 (s, 1H, ArH), 9.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 8.97 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 8.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 8.71 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 8.57 (dd, *J* = 2.4, 9.2 Hz, 1H, ArH), 8.53 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H, ArH), 8.35 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, ArH), 8.33 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, ArH), 8.17 (dd, *J* = 7.2, 1.4 Hz, 1H, ArH), 8.05 (dd, *J* = 7.2, 1.4 Hz, 1H, ArH), 1.56 (s, 9H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN) δ 181.5 (C), 156.8 (C), 155.2 (C), 152.6 (CH), 143.6 (C), 142.4 (CH), 137.5 (CH), 133.1 (C), 132.8 (C), 132.5 (CH), 132.0 (CH), 131.79 (CH), 131.77 (CH), 130.1 (C), 127.9 (CH), 125.0 (CH), 124.8 (CH), 122.0 (quart, *J*_{CF} = 318 Hz, CF₃SO₃⁻), 36.7 (C), 31.1 (CH); ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃CN) δ -76.4 (s, CF₃SO₃⁻); MS (ESI-TOF, positive mode): *m/z* 303 ([M-OTf]⁺); Anal. Calcd for C₂₂H₁₉F₃O₃S₂: C, 58.40; H, 4.23%; found: C, 58.20. H, 4.15%.

SYNTHESIS OF 2-[(5-*tert*-BUTYL)-2-(NAPHTHA-1-YLTHIO)PHENYL]-5,5-DIMETHYL-1,3-DIOXANE **3f**.

Benzenethiol **2** (1.678 g, 5.98 mmol), 1-bromonaphthalene (1.489 g, 7.19 mmol), and copper(I) oxide (1.717 g, 12.0 mmol) were dissolved in 2,4,6-trimethylpyridine (12 mL). After being stirred at 150 °C for 48 h using an oil bath, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After the solvent was removed under reduced pressure, purification of the crude product by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/dichloromethane = 1/1, v/v) afforded 2-[(5-*tert*-butyl)-2-(naphtha-1-ylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane **3f** (1.321 g, 3.24 mmol, 54%) as colorless crystals. **3f**: mp 159–161 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.37–8.35 (m, 1H, ArH), 7.86–7.84 (m, 1H, ArH), 7.80 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, ArH), 7.76 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.53–7.49 (m, 2H, ArH), 7.43 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.36 (dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, 1H, ArH), 7.17 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1H, ArH), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 5.91 (s, 1H, CH),

3.75 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H, CH₂), 3.65 (d, $J = 10.8$ Hz, 2H, CH₂), 1.34 (s, 3H, CH₃), 1.30 (s, 9H, CH₃), 0.76 (s, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 150.5 (C), 137.7 (C), 134.0 (C), 132.94 (C), 132.85 (C), 131.4 (CH), 130.7 (CH), 130.6 (C), 128.5 (CH), 128.0 (CH), 126.9 (CH), 126.6 (CH), 126.3 (CH), 125.8 (CH), 125.3 (CH), 123.4 (CH), 99.7 (CH), 77.8 (CH₂), 34.7 (C), 31.2 (CH₃), 30.3 (C), 23.3 (CH₃), 21.8 (CH₃); MS (EI, positive mode): m/z 406 ([M]⁺); Anal. Calcd for C₂₆H₃₀O₂S: C, 76.81; H, 7.44%; found: C, 76.48; H, 7.59%.

REACTION OF **3f** WITH TfOH.

Trifluoromethanesulfonic acid (0.090 g, 0.60 mmol) was added to a solution of compound **3f** (0.126 g, 0.310 mmol) in dichloromethane (6 mL) at room temperature. After the solution was stirred at room temperature for 2 h, the reaction mixture was added dropwise to cold Et₂O (30 mL). Purification of the resulting suspension using a centrifugal separator afforded 9-*tert*-butylbenzo[*c*]thioxanthen-12-ium trifluoromethanesulfonate **1f** (0.112 g, 0.248 mmol, 83%) as red powder. **1f**: mp 170 °C (decomp.); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 10.02 (s, 1H, ArH), 8.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 8.76 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ArH), 8.74 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.56 (dd, $J = 2.0, 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.36 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.30 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, ArH), 8.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 8.08–8.12 (m, 1H, ArH), 7.98 (dd, $J = 8.0, 7.2$ Hz, 1H, ArH), 1.55 (s, 9H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN) δ 158.8 (CH), 156.9 (C), 154.6 (C), 143.5 (C), 138.1 (CH), 136.3 (CH), 135.7 (C), 133.0 (CH), 132.1 (CH), 131.6 (C), 131.3 (C), 131.1 (CH), 130.9 (CH), 130.4 (CH), 128.8 (C), 128.4 (CH), 126.1 (CH), 122.1 (q, $J = 321$ Hz, CF₃), 36.6 (C), 30.9 (CH₃); ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃CN) δ –79.3 (s); MS (ESI-TOF, positive mode): m/z 303 ([M–OTf]⁺); Anal. Calcd for C₂₂H₁₉F₃O₃S₂: C, 58.40; H, 4.23%; found: C, 58.61; H, 4.50%.

SYNTHESIS OF 2-[(5-*tert*-BUTYL)-2-(PYREN-1-YLTHIO)PHENYL]-5,5-DIMETHYL-1,3-DIOXANE **3g**.

Benzenethiol **2** (2.987 g, 10.6 mmol), 1-bromopyrene (4.124 g, 12.8 mmol), and copper(I) oxide (3.033 g, 21.2 mmol) were dissolved in 2,4,6-trimethylpyridine (20 mL). After being stirred at 150 °C for 48 h using an oil bath, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After the solvent was removed under reduced pressure, purification of the crude product by column chromatography on silica gel (eluent: hexane/dichloromethane = 1/1, v/v) afforded 2-[(5-*tert*-butyl)-2-(pyren-1-ylthio)phenyl]-5,5-dimethyl-1,3-dioxane **3g** (2.987 g, 6.21 mmol, 59%) as pale yellow crystals. **3g**: mp 180–181 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.65 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, ArH), 8.19–8.17 (m, 2H, ArH), 8.11 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, ArH), 8.07–7.95 (m, 5H, ArH), 7.83 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, ArH), 7.12 (dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, 1H, ArH), 6.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, ArH), 3.78 (d, $J = 11.5$ Hz, CH₂), 3.68 (d, $J = 10.4$ Hz, CH₂), 1.35 (s, 3H, CH₃), 1.29 (s, 9H, CH₃), 0.76 (s,

3H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 150.2 (C), 137.4 (C), 131.7 (C), 131.4 (C), 131.3 (C), 131.2 (C), 131.1 (CH), 131.0 (C), 130.9 (C), 130.0 (C), 128.2 (CH), 127.7 (CH), 127.3 (CH), 126.9 (CH), 126.2 (CH), 125.4 (CH × 2), 125.3 (C), 125.2 (CH), 124.7 (CH), 124.5 (CH), 123.4 (CH), 99.8 (CH), 77.8 (CH₂), 34.7 (C), 31.2 (CH₃), 30.3 (C), 23.3 (CH₃), 21.8 (CH₃); MS (EI, positive mode): *m/z* 480 ([M]⁺); Anal. Calcd for C₃₂H₃₂O₂S: C, 79.96; H, 6.71%; found: C, 79.78; H, 6.88%.

REACTION OF **3g** WITH TfOH.

Trifluoromethanesulfonic acid (0.106 g, 0.706 mmol) was added to a solution of compound **3e** (0.148 g, 0.307 mmol) in dichloromethane (7 mL) at room temperature. After the solution was stirred at room temperature for 2 h, the reaction mixture was added dropwise to cold Et₂O (50 mL). Purification of the resulting suspension using a centrifugal separator afforded 9-*tert*-butylphenaleno[1,9-*bc*]thioxanthen-12-ium trifluoromethanesulfonate **1g** (0.107 g, 0.203 mmol, 64%) as dark green powder. **1g**: mp 256 °C (decomp.); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 9.56 (s, 1H, ArH), 8.52–8.49 (m, 2H, ArH), 8.44–8.41 (m, 2H, ArH), 8.34 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, ArH), 8.22 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, ArH), 7.97 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, ArH), 7.88–7.82 (m, 2H, ArH), 7.77 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, ArH), 7.69 (dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz, 1H, ArH), 1.62 (s, 9H, CH₃); ¹⁹F NMR (376 MHz, CD₃CN) δ –79.3 (s); MS (ESI-TOF, positive mode): *m/z* 377 ([M–OTf]⁺); Anal. Calcd for C₂₈H₂₁F₃O₃S₂: C, 63.87; H, 4.02%; found: C, 63.51; H, 3.90%. Satisfactory ¹³C NMR data of **1g** could not be obtained due to its low solubility in common organic solvents such as CD₃CN, DMSO-*d*₆, DMF-*d*₇, and CD₂Cl₂.

COMPUTATIONAL DETAILS.

All density functional theory (DFT) calculations were performed utilizing the Gaussian 16 package.⁶ The Becke's three-parameter hybrid functional with Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP)⁷ which was recently reported to demonstrate broader accuracy, were employed with a standard split valence-type basis sets. The geometries of **1a'**–**1e'**, where the counter anions were omitted, were optimized by the 6-31G(d) basis sets. Molecular orbitals and TD-DFT calculations were carried out at the 6-31G(d) levels using the B3LYP density functional models. The bulk solvent effects of dichloromethane might be adequately evaluated by using polarizable continuum model (PCM)⁸, denoted as "PCM(CH₂Cl₂)–".

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by the Collaborative Research Program of the Institute for Chemical Research, Kyoto University (grants 2018-111 and 2019-119) and a Grant-in-Aid for Scientific Research (C) (JP19K05428) from the Japan Society for the Promotion of Science. The computational work was

carried out using computational resources of the Research Institute for Information Technology (Kyushu University).

REFERENCES (AND NOTES)

1. (a) Ed. by W.-D. Rudolf, Six-Membered Hetarenes with One Chalcogen. Science of Synthesis, Thieme, 2006, Vol. 14, pp. 649–770; (b) A. T. Balaban, Aromaticity of Six-Membered Rings with One Heteroatom. Aromaticity in Heterocyclic Compounds 2009, 19, pp. 204–246.
2. (a) A. Scarpaci, A. Nantalaksakul, J. M. Hales, J. D. Matichak, S. Barlow, M. Rumi, J. W. Perry, and S. R. Marder, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 1606.; (b) T. Maeda, S. Nitta, H. Nakao, S. Yagi, and H. Nakazumi, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 16618.; (c) S. Barlow, J.-L. Brédas, Y. A. Getmanenko, R. L. Giesecking, J. M. Hales, H. Kim, S. R. Marder, J. W. Perry, C. Risko, and Y. Zhang, *Mater. Horiz.*, 2014, **1**, 577.; (d) R. L. Giesecking, S. Mukhopadhyay, C. Risko, S. R. Marder, and J.-L. Brédas, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 6439.; (e) H. Kearns, S. Sengupta, I. R. Sasselli, L. Bromley III, K. Faulds, T. Tuttle, M. A. Bedics, M. R. Detty, L. Velarde, D. Graham, and W. E. Smith, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5160.; (f) B. Ding, Y. Xiao, H. Zhou, X. Zhang, C. Qu, F. Xu, Z. Deng, Z. Cheng, and X. Hong, *J. Med. Chem.*, 2019, **62**, 2049.
3. K. Tanaka, Y. Tanaka, M. Kishimoto, Y. Hoshino, and K. Honda, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2019, **15**, 2105.
4. N. Nagahora, R. Tanaka, T. Tada, A. Yasuda, Y. Yamada, K. Shioji, and K. Okuma, *Org. Lett.*, 2020, **22**, 6192.
5. H.-O. Kalinowski, S. Berger, and S. Braun, Carbon 13 NMR Spectroscopy, John Wiley and Sons, 1988, pp 409–415.
6. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian 16,

Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

7. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
8. J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999.

関連学会発表一覧

特になし